

A Mn GEOKÉMIÁJA A FEKETEPALA KÉPZŐDÉS ÉS A DIAGENETIKUS FOLYAMATOK TÜKRÉBEN

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS MANGÁNÉRC KÉPZŐDÉSI MODELLJE

DR. POLGÁRI MÁRTA

MTA, Geokémiai Kutatólaboratóriuma

1112 Budapest

Budaörsi út 45.

MANGANESE GEOCHEMISTRY — REFLECTED BY BLACK SHALE FORMATION AND DIAGENETIC PROCESSES

**MODEL OF FORMATION OF THE CARBONATIC MANGANESE ORE
OF ÚRKÚT**

DR. MÁRTA POLGÁRI

Laboratory for Geochemical Research,

Hungarian Academy of Sciences

H-1112 Budapest, Budaörsi út 45.

A MAGYAR ÁLLAMI FÖLDTANI INTÉZET ALKALMI KIADVÁNYA

**A Mn GEOKÉMIÁJA A FEKETEPALE KÉPZŐDÉS ÉS A
DIAGENETIKUS FOLYAMATOK TÜKRÉBEN**

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS MANGÁNÉRC KÉPZŐDÉSI MODELLJE

DR. POLGÁRI MÁRTA

MTA, Geokémiai Kutatólaboratóriuma
1112 Budapest
Budaörsi út 45.

**MANGANESE GEOCHEMISTRY – REFLECTED BY BLACK SHALE
FORMATION AND DIAGENETIC PROCESSES**

**MODEL OF FORMATION OF THE CARBONATIC MANGANESE ORE
OF ÚRKÚT**

DR. MÁRTA POLGÁRI

Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences
H-1112 Budapest, Budaörsi út 45.

BUDAPEST, 1993

A tanulmány POLGÁRI MÁRTA 1992. március 30-án megvédett kandidátusi értekezésének az úrkúti mangánércesedéssel kapcsolatos eredményeit foglalja össze.

A kandidátusi értekezés a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatólaboratóriumai, Geokémiai Kutatólaboratóriumában készült.

Lektor: DR. JUHÁSZ ERIKA

Fordította: DR. TOMSHEY OTTÓ

Idegennyelvi lektor: DR. ANDREW ZOLNAI, Kanada

Szerkesztette: FÓRIZS ISTVÁN és DR. POLGÁRI MÁRTA

A tanulmány kiadását a MANGÁN Bányászati és Feldolgozó Kft. Úrkút, valamint a Magyar Hitelbank Rt. "A Magyar Tudományért" Alapítványa,

az INTERBRIDGE Alapítvány és a Kárpáti Kiadó támogatja

The case study summarizes the results related to the Úrkút manganese ore mineralization, and prepared by MÁRTA POLGÁRI for C.Sc theses that were accepted in 30. 03. 1992. The work was done in the Laboratory for Geochemical Research of the Research Laboratories of Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences.

Revised by DR. ERIKA JUHÁSZ

Translated from the Hungarian by DR. OTTÓ TOMSHEY

English translation revised by DR. ANDREW ZOLNAI, Canada

Edited by ISTVÁN FÓRIZS and DR. MÁRTA POLGÁRI

Publication was sponsored by MANGÁN MINING and PROCESSING LTD., ÚRKÚT and by the HUNGARIAN SCIENCE FOUNDATION of the HUNGARIAN CREDIT BANK.

INTERBRIDGE FOUNDATION and KARPATI PUBLISH HOUSE

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet

Felelős kiadó: DR. GAÁL GÁBOR igazgató

A tanulmány a szerző magánkiadása

34 ábra, 15 táblázat

GRASSELLY GYULA professzor úr, a magyar és nemzetközi mangánkutatás kiemelkedő alakjának emlékére

To the memory of Professor **GYULA GRASSELLY**, the outstanding expert of national and international manganese exploration

CSALÁDOMNAK, TANÁRAIMNAK, BARÁTAIMNAK

TO MY FAMILY, PROFESSORS AND FRIENDS

ELŐSZÓ

Magyarországon a különböző korú földtani képződményekben számos mangánindikációt és néhány jelentősebb mangánérctelepet ismerünk, amelyek legújabb vizsgálati eredményeit POLGÁRI (1991) foglalja össze.

A földtani kutatás az elmúlt évtizedekben a gazdaságilag is jelentős bauxit mangánérctelepekre (Úrkút, Eplény) irányult. Ezáltal a földtani és teleptani ismeretek nagy mértékben bővültek, viszont az ásvány-kőzettani és geokémiai vizsgálatok főleg csak az értékesebb oxidos mangánércekre korlátozódtak.

Részletesebb anyagvizsgálattal a karbonátos mangánérctelepekre vonatkozóan csak néhány szerzőnél (SZABÓNÉ-DRUBINA, NEMECZ) találkoztunk. Ezek a vizsgálatok azonban még az 1950-es években készültek, és az akkori ismereteket és vizsgálati módszereket tükrözik.

Az elmúlt évtizedben világviszonylatban előtérbe került a feketepala (black shale) kutatása, és ezen a témán belül is a feketepala szerepe egyes fémek felhalmozódásában. Ehhez a kutatási irányzathoz néhány hazai kutató, köztük e könyv szerzője is csatlakozott. A nemzetközi szinten elért új eredményeket és kidolgozott új vizsgálati módszereket a szerző jól adaptálta, és a hazai vonatkozásoknak megfelelően tovább is fejlesztette.

POLGÁRI MÁRTA mangánércekre vonatkozó munkássága, ugyanakkor szervesen kapcsolódott a GRASSELLY GYULA akadémikus által szervezett és irányított átfogó mangánérc kutatási programhoz, amely folytatása volt az IGCP (Nemzetközi Geológiai Korrelációs Program) 111. és 226. számú projectjének.

A tanulmány első része a Mn geokémiai viselkedéséről, a Mn kutatás mai helyzetéről, a feketepala fácies és a Mn dúsulás kapcsolatáról, a diagenetikus folyamatok Mn-t érintő geokémiai vonatkozásairól és az üledékes környezetben létrejövő mangánérc képződési modellekről nyújt általános áttekintést.

Sajátos kutatási területet képvisel a Mn felhalmozódás és az anoxikus medencék, feketepala képződmények kapcsolata. Ennek keretében új Mn képződési modellek kidolgozására is sor került (FISCHER, 1981; FORCE-CANNON, 1988; FRAKES-BOLTON, 1984; OKITA, 1987; OKITA-SHANKS, 1988; OKITA et al., 1988; SCHERIDAN, 1983). E modellek a kutatás munkahipotézisének alapvetően fontos részét képezték.

A második részben a szerző az úrkúti karbonátos mangánérc reambulációs vizsgálatának eredményeit és az ezek alapján adaptált képződési modellt ismerteti. Az értékeléshez felhasználja az első részben ismertetett folyamatokat, kitérve a telep egyes sajátosságainak lehetséges magyarázataira. Az új megközelítés az úrkúti telep sajátosságaival kapcsolatos néhány eddig megoldatlan kérdésre ad választ.

A karbonátos mangánércesedés új modelljének kidolgozásához eddig nem alkalmazott stabil C és O izotópos, szerves-geokémiai vizsgálatokra és a kémiai (nyomelem)-ásványos összetétel pontosabb meghatározására került sor. A szerző továbbá részletesen vizsgálta a karbonátos Mn ércet magába záró jelentős szerves anyag és pirit tartalmú, rétegzett feketepala képződésének és a Mn dúsulásának összefüggéseit.

Az anyagvizsgálatok a MTA, Geokémiai Kutatólaboratóriumában, a József Attila Tudományegyetem Ásvány-Közetan-Geokémia Tanszékén, az Országos Kutató- és Fúró Vállalat Komlói Laboratóriumában, a NME Tanreaktorában, valamint nemzetközi tudományos együttműködés (IGCP Projectek) keretében az Amerikai Egyesült Államokban és Csehszlovákiában készültek.

Jelen tanulmány a szerző kandidátusi értekezésének átdolgozott és részben kiegészített változata. A felsőliász karbonátos mangánérctelepek vonatkozásában fontos hiánypótló munkának számít, és a közelmúltban megjelent Szedimentológia c. könyv III. kötetében a mangános üledékekre vonatkozó fejezetet a hazai karbonátos mangánérctelepek részletes vizsgálatával jól kiegészíti.

Dr. SZABÓ ZOLTÁN
főgeológus-főmérnök
Mangán Bányászati és Feldolgozó KFT.,
ÚRKÚT

A Mn GEOKÉMIÁJA A FEKETEPALA KÉPZŐDÉS ÉS A DIAGENETIKUS FOLYAMATOK TÜKRÉBEN

(Általános áttekintés)

A Mn ÁLTALÁNOS GEOKÉMIAI SAJÁTOSSÁGAI, ÉS VISELKEDÉSE AZ ÜLEDÉKES KÖRNYEZETBEN

Geokémiailag a Fe-hoz nagyon hasonló Mn a földkéregben a Fe után a legnagyobb mennyiségű nehézfém. A Mn klarkja megközelítően 0,1%, míg a Fe-é 5%, tehát ez utóbbi durván 50-szer nagyobb gyakoriságú. A Mn átlagos gyakoriságát a földkéreg különböző kőzeteiben az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

A Mn átlagos gyakorisága a földkéreg különböző
kőzettípusaiban (TUREKIAN-WEDEPOHL, 1961)

	Mn (ppm)
Ultrabázitok	1620
Bazaltos kőzetek	1500
Nagy Ca-tartalmú gránitos kőzetek	540
Kis Ca-tartalmú gránitos kőzetek	390
Szienit	850
Palák	850
Mészkö	1100
Mélytengeri karbonátok	1000

A Mn elsősorban mint acélnemesítő ötvözőfém jelentős. Gazdaságos bányászkodás jelenleg a klark értékhez képest közel 500-szoros dúsulású területeken folyik, ami 25-50% Mn tartalmú ércet jelent (CRERAR et al., 1980).

A Mn a periódusos rendszer 25. eleme és a 2. mellékcsoportban $[Ar]4s^23d^5$ komplett elektron konfigurációval rendelkezik (WEDEPOHL, 1980).

A 2. mellékcsoport elemeinél a 4. főkvantumszámú elektronhéj feltöltődése után energetikai okok miatt (NYILASI, 1975) a 3 d pálya kezd feltöltődni és a Mn esetében atomos állapotban a 3 d pályán a lehetséges

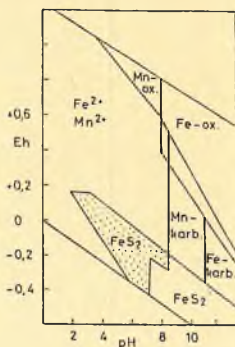
10 d elektron közül 5 darab párosítatlan spinű elektron található. A Mn ismert vegyértékei -III-tól +VII-ig változnak, azonban a természetben csupán a II- és IV-es, valamint ritkábban a III-as vegyértékállapota létezik.

A Mn kémiai viselkedését a 2. mellékcsoport többi eleméhez hasonlóan a d pályák felhasadása befolyásolja.

A Mn vegyértékváltozási lehetőségei miatt a Mn ásványok az uralkodó ülepedési környezetnek kivételesen érzékeny kémiai indikátorai, ennek alapján az ülepedési környezet Eh és pH viszonyainak jellemzésére jó közelítéssel felhasználhatók.

Gazdaságilag művelhető Mn telep képződéséhez két feltételnek kell teljesülnie: – egyrészt a Mn-nak földkéregbeli gyakoriságához képest jelentősen dúsulnia kell, – ugyanakkor az üledékes rendszerben állandó kísérőtől, a Fe-től, el kell különülnie, vagyis a Fe átlagos kéregbeli gyakoriságához képest nem dúsulhat (FORCE-CANNON, 1988).

A Fe és Mn oldhatóságát vizes oldatokban többek között HEM (1963, 1972) határozta meg. Az 1. ábrán, amely HEM két diagramját egyesíti, egyértelmű, hogy mind a Fe, mind a Mn a tipikus recens óceáni Eh-pH körülmények között oldhatatlan oxidokat vagy karbonátokat képez.



1. ábra. A Mn és Fe oldhatósági viszonyai vizes rendszerben (HEM, 1972)

Ez egyértelmű azzal, hogy mind az oldott Fe, mind a Mn koncentrációja a mai oxigéndús óceánokban rendkívül kicsi (ppb). A diagramm rámutat azonban arra, hogy alacsonyabb Eh és pH feltételek között mindkét elem oldhatósága megnő.

A természetben előforduló Eh-pH viszonyok között az oldhatósági különbségek három nagyságrendbeli változása várható.

Az 1. ábrán jól látható az a fő különbség, ami a két fém üledékes környezetben történő elkülönüléséhez vezet. Alacsony Eh-jú környezetben az

Fe oldhatósága rendkívül kicsi, mivel Fe-szulfid csapódik ki (piritképződés), ugyanakkor a Mn oldhatósága nagy, mert nincs összehasonlíthatóan oldhatatlan Mn-szulfid. A Fe és Mn ebben az Eh-pH tartományban erőteljesen elkülönül (pontozott tartomány), mivel majdnem a teljes Fe mennyiség Fe-szulfidként kicsapódik, míg szinte a teljes Mn mennyiség oldatban marad. Az Eh vagy pH egyidejű növekedése Mn-dús, Fe-szegény kőzetet eredményez.

A Mn Fe-től való elkülönülése kétféle módon történhet. Amennyiben az üledékes medencében oxigénszegény (anoxikus) feltételek uralkodnak, esetleg a H_2S a vízoszlopban is stabil, a Fe-szulfid tengervízből történő kicsapódásával az elkülönülés már a vízben létrejön. Anoxikus diagenézis során pedig a Fe piritként szulfát-redukciós (SR) diagenetikus folyamatban csapódik ki, míg a Mn^{2+} oldatba megy (marad) és az oxidatív/reduktív határfelület felé diffundál. Ott, ahol az üledék feletti vízréteget is alacsony Eh jellemzi, az oldott Mn készletet gyarapítva a Mn^{2+} oldatban marad.

Mindkét esetben a Mn és Fe elkülönülése pirites iszap képződésével együtt jelenik meg. Az oldott Mn^{2+} tartalomban dúsult és Fe-ban elszegényedett tengervíz ércképző oldatként szerepel. A megfigyelések szerint a jelentősebb tengeri üledékes Mn telepek fekete, pirites palákkal egyidősek (FORCE-CANNON, 1988).

Oxidatív, illetve oxigénszegény (dysaerób) környezetben egy másik Fe-Mn elkülönülési folyamat is megfigyelhető, ez pedig a Fe-nak agyagásványokban (glaukonit, szeladonit, nontronit, stb.) történő megkötődése. A glaukonit $(K, Na, Ca)_{1,2-2,8}(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_4Si_{7-7,6}Al_{1-0,4}O_{20}(OH)_nH_2O$ általában fluktuáló oxikus/anoxikus feltételek mellett jelenik meg, jellegzetes kis hőmérsékletű, szuboxidatív, mikrokristályos csillám, amely sajátos redox környezetet tükröz. Oxidatív körülmények között Fe^{3+} -oxidá, H_2S tartalmú, tehát anoxikus (SR) környezetben pedig, laboratóriumi kísérletek szerint, piritté alakul (BERNER, 1981).

A szeladonit összetétele a glaukonitéval közel azonos, mindössze a tetraéderes kötelék Al tartalma kevesebb, és viselkedése valószínűleg a glaukonitéhoz hasonló. Üledékes környezeti tulajdonságai kevésbé ismertek. Az úgynevezett zöldagyagok és Mn indikációk térbeli kapcsolatának vizsgálata, mint a Mn ércek terepi kutatásának egyik lehetséges módszere, a 90-es években került előtérbe (OSTWALD, 1990).

A Fe és Mn frakcionáció térbeli elkülönüléssel nem minden esetben jár együtt, ehhez ugyanis laterális áramlási és sajátos Eh-pH feltételek szükségesek.

Az üledékes, tengeri eredetű Mn dúslás főbb típusai, képződési folyamatai

A tengeri Mn dúslások két alapvető környezeti típusa a következő:

1. Oxidatív környezetben történő Mn felhalmozódás:

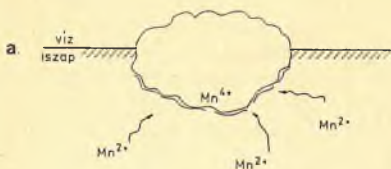
1.1. (Mély)tengeri Mn-gumók (jura meszes Fe-Mn-konkréciók, gumók, Bakony hegység, Hárskút-Gyenespuszta, Közöskúti árok),

1.2. Fe-Mn-kérgek (kemény aljzat), (jura Fe-Mn-kérgek, Lókút, Bakony hegység).

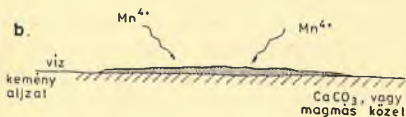
Mindkét Mn felhalmozódás képződési feltételei a kis üledékfelhalmozódási ráta, az erős fenékáramlások és az oxidatív aljzat.

A Mn forrása lehet kontinentális törmelék, vulkáni-hidrotermális folyamat, az aljzat magmás kőzeteinek mállása, kioldódása, vagy maga a tengervíz (CRONAN, 1980).

A képződési folyamatok a gumók és Fe-Mn-kérgek esetében eltérőek. Míg a gumók esetében az üledék redukтивabb zónáiban oldatba menő Mn^{2+} ionok üledékfelszínre történő migrálása, $4+$ vegyértékűvé oxidálódása és kicsapódása során úgynevezett diagenetikus folyamat jön létre (GLASBY, 1970; 2a. ábra), addig a Fe-Mn-kérgek esetében a kemény aljzat miatt csupán a tengervízből történő direkt kicsapódás következhet be (hidrogenetikus képződés), (2b. ábra), (MANHEIM-LANE BOSTWICK, 1989).



2a. ábra. Diagenetikus Mn felhalmozódás, Mn gumó képződés



2b. ábra. Hidrogenetikus Mn felhalmozódás, Fe-Mn-kéreg képződés (MANHEIM-LANE BOSTWICK, 1989)

Gumók esetében összetett folyamat is létrejöhet, amikor alulról diagenetikus, felülről pedig hidrogenetikus felhalmozódás zajlik.

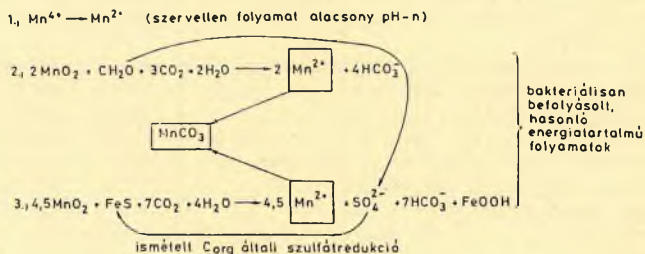
2. Oxigénszegény (dysaerób), illetve anoxikus környezetben történő Mn felhalmozódás:

2.1. az üledék felhalmozódásakor az aljzat oxidatív, azonban a gyors üledékfelhalmozódás és a betemetődő szerves anyag (C_{org}) miatt a diagenézis során a körülmények anoxikussá válnak (pl. Eger-Demjén környéki oligocén Mn indikáció).

2.2. anoxikus üledékképződéssel kapcsolatos Mn dúsulások (pl. Úrkút-Eplény környéki jura Mn karbonátos ércesedés, gerescei jura, Tölgyháti kőfejtő).

A Mn^{4+} ion redukálódási lehetőségei üledékes környezetben

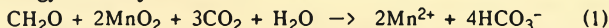
Nagy szerves anyag és szulfid tartalmú üledékekben különböző $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ redukciós lehetőségek léteznek (3. ábra) és a redukáló anyagok is többfélék.



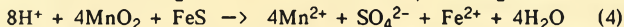
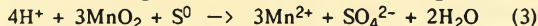
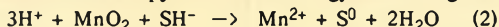
3. ábra. A Mn^{4+} ion redukciós lehetőségei üledékes környezetben (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1980; COLEMAN, 1985; ALLER-RUDE, 1988)

Mn^{2+} ion képződésének lehetőségei az üledékes rendszerben a következők:

- redox instabilitás (anoxikus környezetben szervetlen folyamatban a Mn^{4+} Mn^{2+} -vé alakul,
- bakteriálisan befolyásolt Mn^{4+} redukció általi C_{org} oxidáció, ami a következő egyenlettel jellemezhető:



– bakteriálisan befolyásolt szilárd fázisú Mn^{4+} redukció általi FeS_2 (FeS) (instabil Fe -monoszulfidok) oxidáció anoxikus környezetben, amelyet ALLER-RUDE (1988) alapján a következő egyenletek foglalnak össze:



A fém redukciója miatt a S oxidációjának ez a módja a felemészthető viszonylagos arányai és a $MnCO_3$ kicsapódása miatt pH növekedést és alka-

linitás csökkenést ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ termelődés) eredményez. Az oxidációs folyamat időben progresszív, aránya a rendelkezésre álló fém-oxid mennyiségével összefügg.

Az első két folyamat széles körben ismert, azonban a harmadik részletezése indokolt. A tengeri üledék fizikai (hullámverés, viharok stb), vagy biológiai feldolgozása (bioturbáció) során fém-oxidok gyakran szilárd, vagy oldott szulfidokkal közvetlen kapcsolatba kerülnek. ALLER–RUDE (1988) ezeket a keveredési folyamatokat kísérletileg igazolták és jellemezték. Megfigyeléseik szerint a Mn^{4+} bakteriális hatásra bekövetkező redukciója és a szilárd fázisú szulfid (FeS) oxidációja általánosan elterjedt a változatos C_{org} -dús selfüledékekben. Ez a folyamat elsősorban ott általános, ahol a fém-oxid szulfidos zónákkal közeli szomszédságba kerül (pl. hidrotermális szulfid kiválások). A reakció bakteriális anyagcsere folyamatok részeként jelenik meg, kemolitotróf mikroorganizmusok jelenlétében. E folyamat során az üledékes szulfid jelentős mennyisége oxidálódhat, a Mn^{4+} pedig redukálódhat. Fe-oxid ilyen folyamatokban bizonyíthatóan nem vesz részt.

A S alapú (lithotróf) és C alapú (heterotróf) Mn redukció viszonylagos szerepe a tengeri üledékekben jelenleg nem ismert, azonban a két bakteriálisan meghatározott folyamat szabadenergia tartalma nagyon hasonló. A mérések alapján a S^{2-} , Mn^{4+} általi oxidációja stöchiometrikusan 4:1 $\text{Mn}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ arányt követel meg. A Mn redukció aktuális arányai alapján Mn által a teljes redukált kénnek kb 20%-a oxidálható. Az eredetileg szulfát redukció során képződött szulfid a Mn redukció során ismét szulfáttá alakul, ami a C_{org} számára a rendszerben ismét oxidálószerként jelentkezik.

Tengeri üledékes környezetben a folyamatokban szereplő S-nek csak elenyésző része származik szerves anyag bomlásából, fő tömege a tengervíz szulfát tartalmából ered.

A tengeri környezet és a diagenetikus folyamatok szerepe a Mn felhalmozódásában

Az elmúlt néhány évben készült el az üledékes kőzetek új, geokémiai alapokon történő osztályozása, amely ezeket a képződményeket, a bennük lezajló folyamatokat, a betemetődés során képződő diagenetikus ásványok sajátosságai alapján rendszerezi (BERNER, 1981; RAISWELL–BERNER, 1985; COLEMAN, 1985). Az általános áttekintés alapját ezek a tanulmányok képezték.

A diagenetikus folyamatok bonyolultságának és kölcsönös egymásra hatásának megértéséhez, ami szükséges az üledékes Mn dúsulás sajátosságainak értelmezéséhez, elengedhetetlen a diagenetikus reakciók rövid, de a lényegyet bemutató ismertetése.

A Mn felhalmozódása, mégpedig nagy tömegű karbonátos felhalmozódása szempontjából az oxidatív aljzaton történő gyors betemetődés és nagy üledékfelhalmozódási rátával jellemezhető környezet a legjelentősebb. Sajátos körülmények között előfordulhat, hogy bár az üledékfelszín nem oxidatív, hanem oxigénszegény, vagy anoxikus, de az anoxikus vízréteg csekély vastagsága és az esetleg ezzel együtt fennálló gyors betemetődés lehetővé teszi oxidatív alkotórészek (pl. Mn-oxihidroxid csapadék) üledékbeli felhalmozódását.

Oxidatív aljzaton történő lassú betemetődés esetén a leülepedő szerves anyag még az aljzaton lebomlik, így azután a diagenézis során az oxidos alkotórészek (Mn-oxid, Fe-oxid stb.) változatlanok maradnak, az esetleg két vegyértékű formában beáramló Mn és Fe feloxidálódik. Ez a környezet a tengeri Mn gumók és Fe-Mn kérges fő felhalmozódási területe. Anoxikus aljzaton a Mn nagy mennyiségű felhalmozódása nem várható, az itt jellemző Eh-pH viszonyok a Mn oldatban történő erőteljes dúsulását eredményezik, esetleg karbonátos aljzaton a Mn^{2+} ion részben a Ca-ot helyettesítheti, Mn-tartalmú kalcit, mangankalcit képződik (Mn-os mészkövek a jurában a Tethys területén elterjedtek).

Az oxigénszegény, dysaerób-anaerób üledékekben a C_{org} diagenézis sajátos, meghatározott sorrendben megjelenő reakciókon keresztül zajlik le, amit a reakciók szabadenergiája és az elektron akceptor koncentrációja határoz meg (IRWIN et al., 1977; FROELICH et al., 1979; COLEMAN, 1985). A reakciók ebben a sorozatban (2. táblázat) ásványos és/vagy izotóp sajátosságokat hoznak létre, amit az a kémiai környezet határoz meg, amelyben a reakciók lezajlanak.

A Mn tartalmú és Mn mentes karbonátok C és O izotópos adatai azt mutatják, hogy a Mn ásványosodása és a C_{org} Mn redukció általi oxidációja oxigénszegény feltételek mellett jöhet létre. Ezek az eredmények felhasználhatók az úrkúti telep ásványosodási modelljének kialakításához.

A diagenetikus folyamatok részletezése segítséget nyújt az oxigénszegény medencékben létrejövő ásványszegregáció és zónáció mechanizmusának megértéséhez.

A diagenetikus folyamatok a diagenézis során keletkező és a későbbiekben megmaradó ásványok együttes vizsgálatával jellemezhetőek. Az együtt megjelenő diagenetikus ásványok minősége, nyomelem összetétele, stabil izotópos sajátosságai alapvető ismereteket nyújtanak az üledékgyűjtőben lezajló folyamatokról.

Az üledék víz és vízben oldott anyagok (SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} ...) és szervesen törmelék (Mn-oxid, Fe-oxid, szilikátok, karbonátok, agyagásványok stb.), valamint szerves anyag keveréke, ami a betemetődés után instabil állapotba kerül. Az üledék alkotóelemei közül az egyedüli redukáló anyag a szerves anyag. A szerves anyag mennyisége és minősége (reakcióképessége) és a többi alkotórész mennyiségi aránya döntő jelentőségű a diagenetikus folyamatok szempontjából. A betemetődő C_{org} kétféle, részben a szárazföldről bekerülő és már többé-kevésbé lebontódott, kevés-

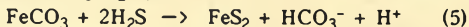
bé reakcióképes, valamint a tengerben keletkező igen reakcióképes anyag. A másik döntő jelentőségű tényező, ami a diagenetikus folyamatokat meghatározza, a betemetődés mértéke, ami kétféle szempontból is nagy fontosságú. Egyrészt megfelelően gyors betemetődés esetén a leülepedő C_{org} nem képes oxidálódni, így az üledékben oxigénszegény állapot keletkezik. Másfelől a diagenetikus folyamatok egyes oldott reagenseinek (pl. oldott oxigén, SO_4^{2-} , NO_3^-) mennyisége a fedő vízoszlopból történő diffúziós utánpótlással egy bizonyos mélységig változik, míg a szilárd törmelékes fázis mennyisége változatlan. A diffúziót az oxidálószer fogyása és a betemetődés gyorsasága határozza meg. A betemetődés után a csökkenő oxigén tartalommal a csökkenő szabadenergia állapotot követő reakciósor jön létre (2. táblázat). Az oldott oxigén elfogyása után, ha az üledékben még van C_{org} , a rendszer még nincs egyensúlyban. A diagenetikus folyamatokat meghatározó harmadik igen lényeges tényező a baktériumok jelenléte valamennyi reakcióban. A bakteriális anyagcsere folyamatok, amelyek a legnagyobb szabadenergiát termelik 1 mol szerves C felhasználásakor, versenyképes előnyt jelentenek és uralkodóak a rendelkezésre álló C_{org} lebontásában mindaddig, amíg az oxidálószer utánpótlás el nem fogy. Ezután a következő legkedvezőbb folyamat következik be. A baktériumok szerepe egyedül a Fe^{3+} redukció (FeR) során nem tisztázott, ami a Fe sajátos viselkedésének egyik magyarázata.

A Fe szerepe az üledékes rendszerben

A Fe a rendszerben nagyon fontos szerepet tölt be, ami a Mn felhalmozódása és a karbonát stabilitása szempontjából is döntő jelentőségű.

A diagenetikus zónáció alapján nyilvánvaló, hogy a reakciók nem minden esetben követik egymást szabályosan. A FeR sajátos zónában következhet be, melynek eredményeként sziderit képződik. Azonban Fe^{2+} nyilvánvalóan a teljes betemetődés alatt hozzáférhető, segítve a pirit képződést és a későbbi zónákban bekövetkező Fe-dolomit képződést.

Ismert, hogy a relatív stabilitások alapján a kalcit és FeS_2 egymás mellett stabil, de a $FeCO_3$ H_2S jelenlétében nem:



Ezzel tehát nem magyarázható a későbbi Me (methanogenesis) és D (decarboxyláció) zónabeli Fe-karbonát képződés.

A vizsgálatok szerint a Fe^{3+} valamilyen formában túléli azt a redukciós zónát, ahol a termodinamikai egyensúly szerint reagálnia kéne és csak később redukálódik aktívan. Nem tisztázott a metasztabil Fe^{3+} -at megőrző mechanizmus, de két lehetőséggel számolni kell:

- a) mikrobiológiai vonatkozások (pl. szobahőmérsékleten oldott SO_4^{2-} C_{org} jelenlétében baktérium nélkül stabil),
- b) a Fe^{3+} és C_{org} mozgékonyasága problémás, így reagálásuk bizonyos előfeltételeket igényel, az oldható C_{org} -nak el kell szállítódnia a Fe-hoz, és a

A szerves anyag bomlási reakciói a csökkenő energiatermelés sorrendjében (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1980; COLEMAN, 1985)

Környezet	Megnevezése	A f o l y a m a t	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)	Froelich et al. (1979)	Berner (1980)	Coleman (1985)
Oxidatív	Oxidánredukció (= aerob respi- ráció)	OX $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-530	-475 (1)	-530	-530
Oxidánsze- gény, szub- oxidatív, vagy díszle- ző	Nitrátredukció	NR a) $5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$	-460 -505	-448 (2)	-460 -505	-460 -505
	Mangánredukció	MnR $\text{CH}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-485 -515	-349 (3)	-480 -515	-480 -515
	Vasredukció	FeR $\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-220 -235	-114 (4)	-220 -235	-220 -235
	Szulfátredukció	SR $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-65	-77 (5)	-65	-65
Anoxikus	Fermentáció (erjedés, = metano- genézis)	Me $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-60	-58 (6)	-60	-60
	Dekarboxiláció	D	-60		-60	-60

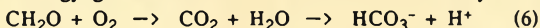
* CH_2O : szerves anyag

** ΔG° : szabad energia

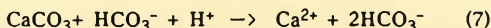
Fe^{3+} tartalmú ásványnak el kell mállania (ez a nehézség a Mn-oxihidroxid esetében nem áll fenn, lévén nagy víztartalmú gél).

A Fe^{3+} redukció szerepe a karbonát kiválásában

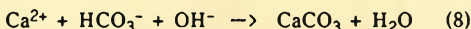
A tengervíz gyenge savak és bázisok által puffertolt, így a diagenetikus reakciók tiszta termékei a fennálló egyensúlyt mind a karbonátok kicsapódása, mind pedig kioldódása felé eltolhatják. Ez az egyensúly rendkívül érzékeny. Valójában tehát az üledék karbonát szegénysége esetében nem feltétlenül annak hiánya, hanem a kicsapódás gátlódása, vagy visszaoldódás okozza az agyagos fázis eluralkodását. Aerób körülmények között:



Vizes rendszerben a CO_2 bevezetése nem szükségszerűen okoz karbonátki-csapódást, ugyanis az oldott CO_2 először oldható bikarbonátként a Ca-karbonátot kioldja, vagy a pH-t csökkenti. A (6) reakció végső hatása CaCO_3 jelenlétében:



A bikarbonát Ca^{2+} ion jelenlétében alkáli környezetben karbonátként kicsapódik:



A (7) és (8) egyenletek a karbonát képződés puffer egyenletei.

Ha végigtekintünk a diagenetikus reakciók során, világossá válik, hogy egyedül a szuboxidatív zóna reakciói teremtenek olyan feltételeket (OH^- képződés), amelyben karbonát kicsapódhat (3. táblázat).

3. táblázat

Egy mol szerves anyag reakciójára vonatkozó tömegegyensúlyok ($\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^-$) a diagenetikus zónákban (COLEMAN, 1985).

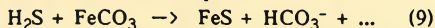
Környezet	Zóna	Oxidáló anyag	Termék (kivéve HCO_3^- és H_2O)		
Oxidatív	OX	O_2	-	-	$+\text{H}^+$
	NR	NO_3^-	N_2/NH_3	$+\text{OH}^-$	
Szuboxidatív	MnR	2MnO_2	2Mn^{2+}	$+3\text{OH}^-$	
	FeR	$2\text{Fe}_2\text{O}_3$	4Fe^{2+}	$+7\text{OH}^-$	
Anoxikus	SR	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	$1/2 \text{S}^{2-}$	-	$+\text{H}^+$
	Me	-	$1/2 \text{CH}_4$	-	$+1/2 \text{H}^+$
	D	-	R-CH_3	-	$+\text{H}^+$

A FeR kis aránya miatt csak a MnR (Mn redukciós zóna) és NR (nitrát redukciós zóna) hatásos a pelágikus, vagy nem tengeri környezetben kis üledékfelhalmozási ráta mellett.

A Fe és szulfát redukció kapcsolata

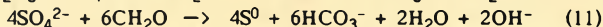
A Fe- és szulfát redukciós zóna időbeli kapcsolata az üledékes rendszer diagenetikus folyamatai szempontjából rendkívül jelentős.

Első esetben a FeR a SR-ot megelőzi, tehát a termodinamikailag meghatározott szabályos reakciósor következik be. A FeR során FeCO_3 képződik, azonban a később bekövetkező SR során keletkező H_2S a sziderittal pirit képződése közben reakcióba lép:



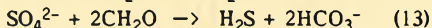
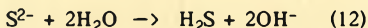
Tehát végső soron pirit és Fe mentes karbonát képződik, miközben a sziderit eltűnik a rendszerből. Ez következik be akkor is, ha FeR alatt valahonnan H_2S beáramlás történik.

Második esetben a FeR és SR egyidőben következik be. Ekkor a FeS_2 képződése mellett a pH csökkenése miatt karbonát kioldódás történik:

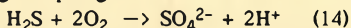


A két redukciós folyamat egymást befolyásolja.

Harmadik esetben nincs FeR csak SR. Ez akkor következik be, ha kevés a reaktív Fe mennyisége, így a Fe elfogy mire a SR sorra kerül. Ekkor szulfid nem csapódik ki, és a H_2S gáznemű lévén a rendszer számára elvész:



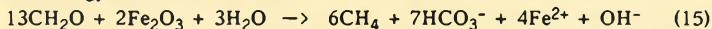
A keletkező H_2S gáznemű lévén az üledékben messzire migrálhat, közvetítve ezzel a SR hatásait. A H_2S a keletkezés helyétől távol az üledékben újabb erőteljes redukáló anyagként léphet fel. A migráló H_2S Fe^{2+} ionokkal találkozáva hintett pirit képződést eredményez, oxidatív környezetbe érkezve O_2 -vel reagálva pedig:



szulfáttá (kénessavvá) oxidálódik, ami a pH-t jelentősen csökkenti és ezzel erőteljes karbonát kioldódást okoz. A SR helyén a (13) egyenletnek megfelelően alárendelten Fe-mentes karbonát kicsapódhat.

Negyedik esetben a FeR a SR után következik be. A túlélő Fe^{3+} redukciója és bikarbonát képződése miatt a Me vagy D zónában a SR zónát követően Fe-dolomit és Fe-ankerit képződik. Tengervízben a kalcit kicsapódása a legvalószínűbb, mert a tengervíz SO_4^{2-} tartalma annak jelentős Mg^{2+} tartalma ellenére gátolja a dolomit kicsapódását. A SR zónában a SO_4^{2-} mennyisége lecsökken (elfogy) így dolomit válhat ki. A Fe hiányá-

ban a Me és D zónában a karbonát kioldódhat. A Me zónában bekövetkező FeR egyenlete a következő:



A késleltetett FeR zónában képződő Fe^{2+} gyakran agyagásványok szerkezetébe épül be.

A diagenetikus karbonátok főbb jellemzőit a Fe tartalom és az izotópos sajátosságok alapján a 4. táblázat foglalja össze. A $\delta^{13}\text{C}$ a szedimentációs rátával a diffúzió (HCO_3^- utánpótlás) miatt változhat.

4. táblázat

A diagenetikus karbonátok főbb jellemzői a Fe-tartalom és a stabil C-izotópos sajátosságok alapján (COLEMAN, 1985)

Diagenetikus zóna	Karbonát Fe-tartalma	$\delta^{13}\text{C}$ jellege	Karbonát típusa
MnR	————	(-)	MnCO_3
FeR	————	(-)	FeCO_3
SR	————	(-)	$+\text{FeS}_2$
Me	nincs adat	(+)	Fe-dolomit Fe-ankerit
D	+	(-)	- " -

A karbonát kicsapódás és oldódás paramétere

A karbonát kicsapódásához anoxikus feltételek mellett elegendő mennyiségű Fe szükséges. Mint azt az előzőekben részleteztem, Fe hiányában a tengeri pórúsvízben szabad H_2S képződik, ami a C_{org} redukáló erejét más zónákba közvetíti, így a SR zóna pH csökkentő képessége máshol jelenik meg. Tehát Fe hiányában karbonát kioldódás jellemző és a Me és D zónákban csak a Fe^{3+} redukációjával válhat ki karbonát.

Diagenetikus környezetben COLEMAN (1985) szerint két tényező határozza meg a karbonát helyzetét, a rendelkezésre álló redukálható Fe^{3+} elegendő mennyisége, és a diagenetikus folyamatot jellemző redukció megfelelő aránya, vagyis a Fe^{3+} redukció aránya viszonyítva az adott zónához illő reakcióhoz. A Fe redukciós hányadost p_z -vel jelölve definíció szerint a következő egyenlet írható fel:

$$p_z = \ln(8r_{\text{FeR}}/r_z) \quad (16)$$

r_z és r_{FeR} = a FeR által elfogyasztott C_{org} aránya a z és FeR zónában (z = SR, Me, stb.).

p_z = negatív érték esetén a relatív FeR mértéke kicsi,

p_z = pozitív érték esetén a relatív FeR mértéke jelentősebb.

A 8-as faktor jelentése szerint $p_{SR} = 0$, vagyis a redukált Fe mennyisége éppen elegendő a FeS képződés igényeihez (valószínű feltétel).

A szuboxidatív zóna kialakulása, fennmaradása és jelentősége

A szuboxidatív zóna két sokkal fontosabb zóna, az oxidatív és SR zóna között alakul ki, tulajdonképpen ütközési területnek tekinthető. A két zóna közötti határfelület az időben változik, az üledék egyes részein sokszor áthaladhat. A korai diagenézis során képződő ásványok a geokémiai környezet változékonysága miatt mikrokristályosak.

A diagenézis során bekövetkező lehetséges reakciók száma igen nagy, a geológiai helyzet határozza meg, melyik folyamat lesz jelen és melyik hiányzik. A keletkező diagenetikus ásványok szempontjából jelentős az üledékes környezet tengeri, vagy édesvízi jellege a kiindulási oldat eltérő ionösszetétele miatt.

Fontos a C_{org} inhomogén eloszlása az üledékben ("döglött macska az i-szapban"), ez ugyanis erőteljes lokális diagenetikus tevékenységet és diffúziós folyamatokat eredményez. A különböző tulajdonságú pórusvizek találkozása, vagy epizódikus események az üledékes rendszerben komoly változásokat okozhatnak.

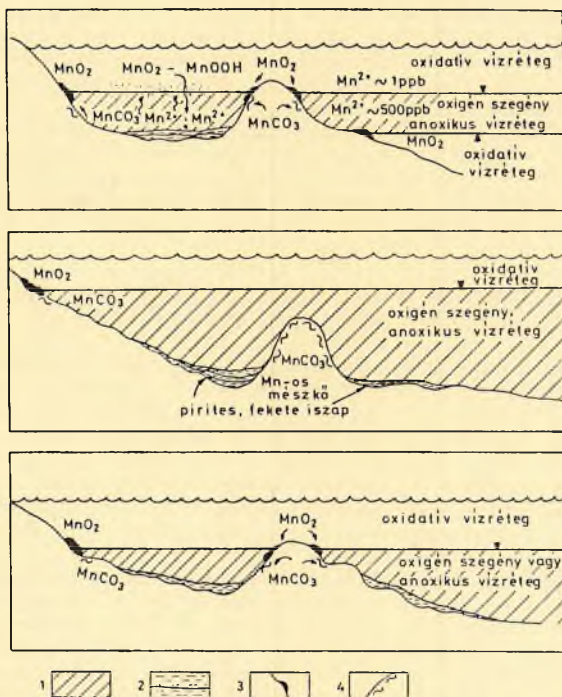
AZ ANOXIKUS KÉPZŐDMÉNYEKKEL KAPCSOLATOS Mn ÉRCESEDÉS MODELLJE ("BATHTUB RING" MODELL)

A tengeri üledékes Mn telepek képződése egy redox határfelület kicsapódási modell, az úgynevezett "bathtub ring" ("a fürdőkádban megjelenő pizokcsík") modell segítségével magyarázható, amit FORCE és CANNON 1983-ban dolgozott ki, majd 1988-ban továbbfejlesztett. Ennek alkalmazása tűnik például az úrkúti ércesedés szempontjából is a leghasználhatóbbnak. A modell a Mn ércesedés közvetlen közelében vulkáni, vagy hidrotermális hatást nem tételez fel, de nem is zár ki, és a Mn geokémiai sajátosságaival összhangban van. Legfontosabb jellemzőit a 4. ábra foglalja össze.

A modell alapja az üledékgyűjtő valamely részében valamilyen oknál fogva (transzgresszió, klíma, tektonika, áramlás hiánya, vízrétegződés stb.) kialakuló oxigénszegény, anoxikus vízréteg, amelyben az oldott Mn tartalom jelentősen megnő (500 ppb), míg a Fe szulfid formájában kicsapódik, így Fe-szegény víz jön létre. Az oxigénszegény és oxigénben gazdag vízréteg határfelületének a medence aljzattal (peremekkel) való metszésében elsősorban Mn-oxid ásvány felhalmozódás jelenik meg. A felhalmozódások jellegzetesen a magas tengervíz-szintekkel jellemzett időszakokban jelennek meg, amely időszakok az anoxikus sajátosságoknak a kialakulása, il-

letve kiterjedése szempontjából döntő jelentőségűek, az óceáni anoxikus állapottal összefüggésbe hozhatók. Az óceáni anoxikus állapot kialakulása az aktív óceánközépi hátság magmás tevékenységével és az általa okozott transzgresszióval, a megváltozott áramlási rendszerekkel és a vízrétegződés létrejöttével hozható kapcsolatba (ARTHUR–PREMOLI SILVA, 1982; FISCHER, 1981; FORCE, 1984; JENKYN, 1985; JENKYN et al., 1985; SCHLANGER–JENKYN, 1976; JENKYN, 1988).

Ha a pórusvíz elég redukzív, a Mn^{2+} vizes oldatban stabil. A kémiai gradiensek a Mn^{2+} redukzív/oxidatív határfelület felé történő diffúzióját és advekcióját okozzák, ahol fő tömegében oxidként csapódik ki.



4. ábra. Az anoxikus képződményekkel kapcsolatos Mn ércesedés "Bathtub ring" modellje (FORCE–CANNON, 1988). 1. oxigénszegény vízréteg; 2. fekete, pirites iszap; 3. Mn-oxidhidroxid; 4. Mn-os mészkő ($MnCO_3$)

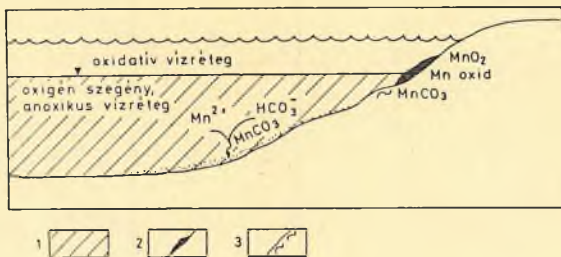
A medence közepén az oxigénszegény és oxigéndús határzónában állandóan bekövetkező Mn-oxihidroxid kicsapódás az ásványfelhalmozódás szempontjából nem mindig játszik szerepet, ugyanis a csapadék az oxigénszegény vízrétegbe visszahullva visszaoldódhat. Sajátos feltételek egybeesése esetén azonban, amikor az anoxikus vízréteg elvékonyodik (regresszió), és az üledékfelhalmozódási ráta megnövekszik, létrejöhethet Mn-oxidhidroxid felhalmozódás.

Nagy tömegű Mn-karbonát keletkezése azonban az előzőekben leírt képződési környezetben nem várható.

Mn-karbonát a tengervízből történő közvetlen kicsapódással kémiai üledékként, diagenetikus termékként, vagy karbonát aljazaton Ca^{2+} ionok Mn^{2+} ionokkal történő helyettesítésével képződhet.

A Mn-oxid-karbonát kicsapódásában a pH, Eh és p_{CO_2} játszik jelentős szerepet. A Mn-oxid fácies elsődlegesen üledékes, míg a Mn karbonát fácies főként korai diagenetikus. A Mn karbonát fácies túlsúlyba kerülhet azonban ott is, ahol mindkét fácies stabil, mert a Mn-oxid kicsapódása rendkívül lassú lehet.

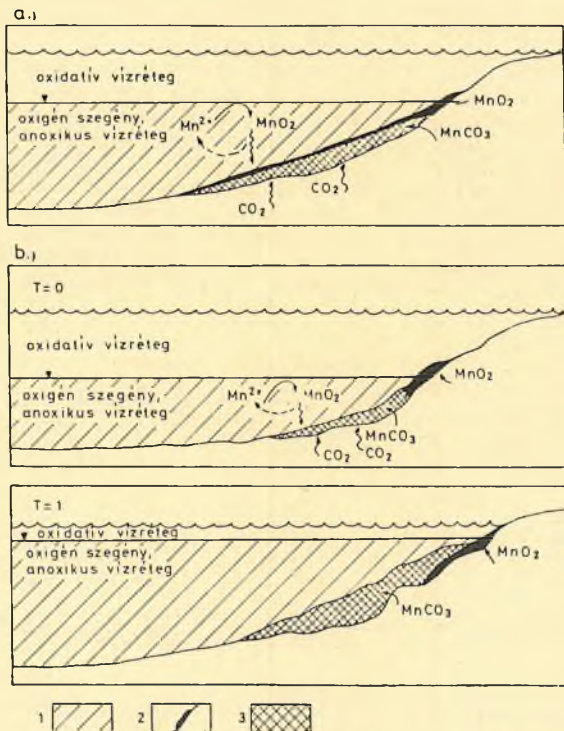
A FORCE-CANNON (1988) féle modell közvetlenül nem alkalmas a világ számos helyén található üledékes, fő tömegében karbonátos értelemek keletkezésének értelmezésére. A recens analógiák és idősebb telepek részletes vizsgálata alapján a 5. ábrán látható közvetlen MnCO_3 kicsapódási modell is csak a kisebb kiterjedésű indikációk esetében alkalmazható.



5. ábra. Közvetlen MnCO_3 kicsapódási modell (OKITA, 1987). 1. oxigénszegény vízréteg; 2. Mn-oxihidroxid; 3. Mn-os mészkő (MnCO_3)

Ebben az esetben a Mn^{2+} ion a tengervízből, vagy pórúsvízből közvetlenül karbonátként csapódik ki. A C izotóp jelleg tengervízből történő kicsapódás esetében $0\text{‰}/\infty$ PDB (Pee Dee Belemnite, kréta korú standard), azonban pórúsvízből való kicsapódás esetében a diagenetikus folyamatok hatásaként nagyobb negatív érték is lehet. Sokkal valószínűbb az OKITA (1987) alapján a molangói (Mexikó) MnCO_3 telepre alkalmazott diagenetikus modellek alkalmazhatósága (statikus- és transzgresszív), (6a-b. ábra).

A statikus diagenetikus modell esetében a redox felület mozdulatlan marad. Az oldott Mn^{2+} ion az anoxikus vízrétegben az oxidációs határ felé diffundál, ahol Mn-oxihidroxid csapadék formájában kiválik, lehullik a tengerfenékre, ahol redukálódik, és a szerves anyag lebomlásából rendelkezésre álló bikarbonáttal reakcióba lép, $MnCO_3$ képződik. A C izotóp arány jellege ebben az esetben csökkenő (negatív), azaz izotóposan könnyű lesz, a tengeri (0‰) és a szerves bikarbonát forrás (negatív) keveredéséből adódóan.



6a. ábra. Statikus diagenetikus $MnCO_3$ képződési modell (OKITA, 1987)

6b. ábra. Transzgresszív diagenetikus $MnCO_3$ képződési modell (OKITA, 1987).

1. oxigénszegény vízréteg; 2. Mn-oxihidroxid; 3. Mn-karbonát

A transzgresszív diagenetikus modell szerint a Mn ércesedés során a redox felület időben változik, a folyamat egyébként a statikus esethez hasonló. A redox felület változása miatt a korábban képződött MnCO_3 oxidálódhat, a Mn-oxihidroxid pedig részben, vagy teljesen visszaoldódhat (6b. ábra).

A diagenetikus modellek lényege, hogy a Mn elsődlegesen oxid-hidroxid formájában csapódik ki, és agyaggal, egyéb törmelékes üledékekkel, szerves anyaggal együtt halmozódik fel. A korai diagenetikus folyamatokban a Mn-oxihidroxid redukálódik és MnCO_3 -ként csapódik ki. Az oxidatív medenceperemi Mn felhalmozódási övezetek a feláramlási zónák jelentős tápanyagutánpótló szerepe miatt jelentős szerves anyag produktivitást is mutatnak (kovavázú mikrofosszíliák az ércben).

Mindkét modellváltozat eredménye túltelített oldatból történő nagyon finomszemcsés kicsapódás, amely közettanilag egymástól nem különíthető el. Kémiai különbség a közvetlen és a statikus-transzgresszív diagenetikus változat között a Mn-oxid által adszorbeált nehézfém tartalomban lehet.

IRODALOM

- ALLER, R.C.-RUDE, P.D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 751-765.
- ARTHUR, M.A.-PREMOLI SILVA, I. (1982): Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys: In: S.O. SCHLANGER and M.B. Cita (Ed), *Nature and Origin of Cretaceous Carbon-rich Facies*, Academic Press, London, 7-54.
- BERNER, R.A. (1980): *Early Diagenesis - A Theoretical Approach*, Princeton Univ. Press, Princeton, 241.
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sed. Petr.*, 51, 2, 0359-0365.
- COLEMAN, M.L. (1985): Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 315, 39-56.
- CRERAR, D.A.-CORMICK, R.K.-BARNES, H.L. (1980): Geochemistry of manganese: an overview. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): *Geology and Geochemistry of Manganese*. 1., Akadémiai Kiadó, 293-334.
- CRONAN, D.S. (1980): *Underwater Minerals*. Academic Press, London, 362.
- FISCHER, A.G. (1981): Climatic oscillations in the biosphere. In: M. Nitecki (Ed): *Biotic Crises in Ecological and Evolutionary Time*, 101-131.
- FORCE, E.R. (1984): A Relation Among Geomagnetic Reversals, Seafloor Spreading Rate, Paleoclimate and Black Shales. *EOS*, 65, 3, 18-19.
- FORCE, E.R.-CANNON, W.F. (1988): A depositional model for shallow marine manganese deposits around black shale basins. *Econ. Geol.*, 83, 93-117.
- FRAKES, L.A.-BOLTON, B.R. (1984): Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history. *Geology*, 12, 83-86.
- FROELICH, P.N.-KLINKHAMMER, G.P.-BENDER, M.L.-LUEDTKE, N.A.-HEATH, G.R.-CULLEN, D.-DAUPHIN, P.-HAMMOND, D.-HARTMAN, B.-MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of C_{org} in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1091.
- GLASBY, G.P. (1970): *The Geochemistry of Manganese Nodules and Associated Pelagic Sediments from the Indian Ocean*. Ph.D. Thesis, Univ. of London, 674.

- HEM, J.D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation: U. S. Geological Survey, water Supply Paper, 1667 A. 41.
- HEM, J.D. (1972): Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. Geological Society America Bull., 83, 443-450.
- IRWIN, H.-CURTIS, C.-COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of C_{org} -rich sediments. Nature, 269, 209-213.
- JENKYN, H.C. (1985): The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. Geol. Rundschau, 74, 3, 505-518.
- JENKYN, H.C. (1988): The Early Toarcian Anoxic Event Stratigraphic, Sedimentary, and Geochemical Evidence. Amer. Journ. of Science, 288, 101-151.
- JENKYN, H.C.-SARTI, M.-MASETTI, M.-HOWARTH, M.K. (1985): Ammonites and stratigraphy of Lower Jurassic black shales and pelagic limestones from the Belluno Trough, Southern Alps, Italy. Eclogae geol. Helv., 78, 2, 299-311.
- MANHEIM, F.T.-LANE-BOSTWICK, C.M. (1989): Chemical composition of ferromanganese crusts in World Ocean: A review and comprehensive database. Open-File Report, 89-020, U. S. Dept. of the Interior Geological Survey.
- NYILASI, J. (1975): Szervetlen kémia, Gondolat Kiadó, 275.
- OKITA, P.M. (1987): Geochemistry and Mineralogy of the Molango Manganese Orebody, Hidalgo State, Mexico. Doktori értekezés, 285.
- OKITA, P.M.-SHANKS, W.C.III. (1988): $\delta^{13}C$ and $\delta^{34}S$ trends in sedimentary manganese deposit, Molango (Mexico) and Taojiang (China): Evidence for mineralization in closed system. Abstr., International Association of Sedimentologists, Symposium on Sedimentology Related to Mineral Deposits, Beijing, 188-189.
- OKITA, P.M.-MAYNARD, J.B.-SPIKER, E.C.-FORCE, E.R. (1988): Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore. Geochim. et Cosmochim. Acta, 52, 2679-2685.
- OSTWALD, J. (1990): Glauconite formations as a factor in sedimentary manganese deposit genesis. Abstr., 8th IAGOD Meeting, Ottawa, Canada, 1990, A91.
- POLGÁRI, M. (1991): A Mn geokémiája az úrkúti telep és néhány magyarországi indikáció tükrében. Kandidátusi értekezés. Kézirat, MTA Könyvtár.
- RAISWELL, R.-BERNER, R.A. (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am. Jour. Sci., 285, 710-724.
- SCHERIDAN, R.E. (1983): Phenomena of pulsation tectonics related to the breakup of the eastern North American continental margin. Res. Rep. DSDP. 76, 897-909.
- SCHLANGER, S.O.-JENKYN, H.C. (1976): Cretaceous Oceanic Anoxic Events: causes and consequences. Geologie en Mijnbouw, 55, 3-4, 179-184.
- TUREKIAN, K.K.-WEDEPOHL, K.L. (1961): Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175-192.
- WEDEPOHL, K.H. (1980): Geochemical behaviour of Manganese. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): Geology and Geochemistry of Manganese. 1, Akadémiai Kiadó, 335-353.

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS MANGÁNÉRC KÉPZŐDÉSI MODELLJE

AZ ÚRKÚTI MANGÁNÉRC KUTATÁSI ELŐZMÉNYEI

Az úrkúti oxidálódott Mn érc bányászata a 30-as években kezdődött és napjainkban is tart. Az ércesedés első leírása BÖCKH (1874) nevéhez fűződik. Ezt követően a területen földtani, településtani, rétegtani, közettani és őslénytani vizsgálatok folytak (MEINHARDT, 1921; MARSCHALKO, 1926; FÖLDVÁRI, 1932; SIDÓ, 1952; SIDÓ-SIKABONYI, 1953; VADÁSZ, 1952, 1960; SIKABONYI, 1954; GRASSELLY, 1960; GRASSELLY-CSEH-NÉMETH, 1961; NOSZKY, 1961; GÉCZY, 1968, 1970, 1972, 1973, 1984).

Geokémiai és genetikai kutatásokat először SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) végzett a területen. SZABÓNÉ-DRUBINA (1957) a képződmény ásványtani jellegét, a törmelék szemcsék, nehézasványok minőségi összetételét határozta meg. NEMECZ (1958) és GRASSELLY (1960) tovább folytatták a karbonátos és oxidos Mn érc geokémiai és ásványtani vizsgálatát, és ekkor készültek az első nyomelemvizsgálatok. A 60-as, majd a 80-as években az úrkúti mangánérc sokoldalú ásvány-közzettani, üledékföldtani, teleptani, rétegtani feldolgozására került sor (KONDA, 1964; GRASSELLY, 1968; CSEH-NÉMETH-GRASSELLY, 1966; CSEH-NÉMETH-GRASSELLY-KONDA-SZABÓ, 1980; SZABÓ-GRASSELLY, 1980; GRASSELLY-SZABÓ-CSEH-NÉMETH, 1981; POLGÁRI, 1983).

A 60-as évektől kezdve előtérbe került a Mn származásának, a telep képződésének kérdése. CSEH-NÉMETH (1958, 1965, 1967), valamint KONDA (1970) a Mn dúsulását trópusi szigettenger szárazulatairól történő beáramlással, esetleg a Mecsek és a Középhegység között fennállott, nagyrészt kristályos kőzetek lepusztulásával magyarázta. VÁMOS (1968) szerint a Mn oldódása vízzel borított talajokban, mocsarakban erőteljes bakteriális hatás következtében jött létre. VENDEL-KISHÁZI (1969) a területen folyó torkolatvidéket tételeztek fel, és a Mn felhalmozódását ezzel hozták összefüggésbe. A 70-es évek elején a kifejlődést az úgynevezett seamount elmélettel értelmezték (GALÁCZ-VÖRÖS, 1972). SZABÓ (1971) szerint a mangánércesedés medencéje nem igazolja a tengerparti ércképződés öves felépítését (vertikális fáciesváltozás), és a Mn-t a liász mészkövek mállásából származtatta. 1977-ben SZABÓ ZOLTÁN doktori értekezésében felvetette az endogén származtatás gondolatát, amely szerint a Mn-t mélytörések mentén feltörő hidrotermális oldatok szállították volna a medencébe.

Egyik származási elmélet sem bizonyított, mert a telep sajátosságai az elméletekkel ellentmondásban vannak. A telep törmelékstemcséinek minőségi változása megkérdőjelezi a felszínen olyan közet létét, ahonnan a Mn származtatható lenne (SZABÓNÉ-DRUBINA, 1957, 1959, 1961). A Mn ércesedés nyílttengeri környezetben képződött, mocsár-, illetve torkolatvidék jelenléte nem igazolódott. Liász mészkő mállásából ilyen nagy tömegű ércesedés létrejötte nem valószínű. Az endogén eredettel kapcsolatos ellentmondásokra a tanulmány későbbi fejezetei térnek ki.

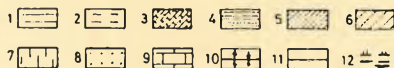
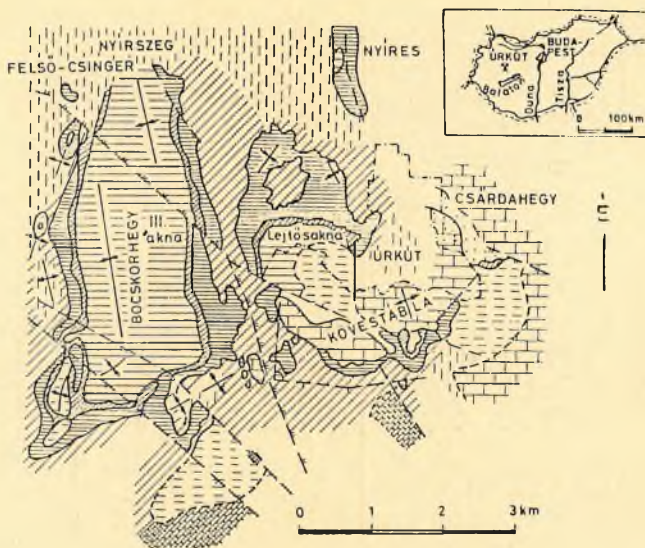
A MANGÁNÉRCESEDÉS FÖLDTANI FELÉPÍTÉSE

Az úrkúti sztratiform, tengeri, üledékes Mn érctelep ÉK-DNY-i irányú, 12 km hosszú, 4-6 km széles medencében található (7, 8. ábra). A ma is gazdasági jelentőségű érckészlet 8 km² területen fekszik (GRASSELLY et al., 1981). A karbonátos Mn érc készlet 125 millió tonna. Jelenleg a Kislődi bányamező, Nyíres területén folyik az utólagosan oxidált mangánérc kulfajtése.

A Mn dúsulás középső liász mészkövön vékony (néhány cm) zöldesbarna, nagy pirit és szerves anyag tartalmú agyagmárga képződésével indul, a medence közepén a legteljesebb kifejlődésű, a peremek felé kiemelődő. A fekvő mészkő és az agyagmárga határán foszforit gumók és tűzkőgumós rétegek jellemzőek.

A karbonátos Mn érc két szintben jelenik meg. A főtelep 8-12 m vastagságú, fölötté kb. 25 m vastag sötét, vékonyrétegzett, nagy pirit- és C_{org} tartalmú radioláriás agyagmárga, majd 2-4 m vastag Mn karbonátos úgynevezett II. telep alkotja, amire ismét sötétszürke, laminált, piritos, C_{org} dús agyagmárga települ. A felsőbb szintekben radiolarit megjelenése jellemző. A képződményt dogger karbonátos üledék (mészkő, mészmárga) fedi le. A jura kifejlődés csak Úrkúton folyamatos, a környékén hézagos, ami a medence legmélyebb helyzetére utal. A hézagosság néhány helyen olyan mértékű (Kakastaraj, Hajag csoport, 9. ábra), hogy e területek egykori időszakos szárazulattá válása sem kizárható (SZABÓ, szóbeli közlés, 1990).

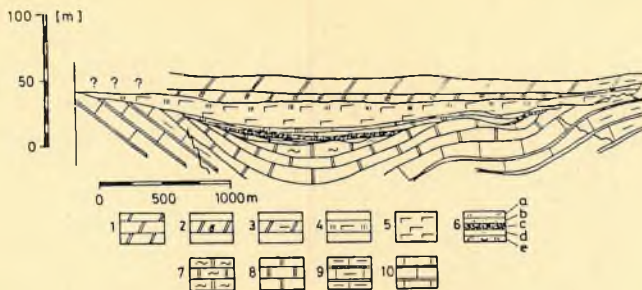
Az úrkúti Mn karbonát-radioláriás agyagmárga szerkezetét tekintve réteges, úgynevezett sztratiform telep, amely néhány mm-es karbonátban, és szerves anyagban, valamint agyagban dúsabb rétegek váltakozásából áll. A karbonátos rétegekben az echinodermata és radiolária maradványok dúsulnak. Ez a szerkezet ciklikus üledékképződést jelez, ami valószínűleg évszakos, klimatikus okokra vezethető vissza, ugyanis a plankton produktivitás a felszíni vizekben időszakosan erőteljes volt (MINDSZENTY-GALÁCS, 1989). A ciklikus üledékfelhalmozódás nyomai az oxigénszegény vízben bioturbáció híján megőrződtek. Az óceáni anoxikus állapotra általában jellemző az agyagosabb rétegek kifejlődése, ezek jelenléte azonban nem mindig tükröz anoxikus képződési feltételeket.



7. ábra. Az úrkúti terület földtani felépítése (CSEH-NÉMETH et al., 1980).

1. teljes kifejlődésű karbonátos Mn érc; 2. hiányos kifejlődésű karbonátos Mn érc; 3. mészkő; 4. oxidos Mn érc; 5. a karbonátos és oxidos Mn érc közötti átmeneti övezet; 6. áthalmozott Mn érc; 7. lepusztult terület; 8. oxidos, vasas Mn érc, Csárdahegy; 9. fekkőzet felszíni kibúvása; 10. antiklinális, szinklinális; 11. gyűrődés; 12. törés

MINDSZENTY karbonátos mangánércen végzett vékonycsiszolatos szöveti vizsgálatai szerint (1987) első lépcsőben korai diagenetikus kalcit kitöltések jöttek létre. A korai cementáció megőrizte az átkalcitosodott radioláriákat, majd a kalcitot rodokrozit helyettesítette. Eredetileg tehát biogén törmelékes üledék halmozódott fel. A vastagabb, CaCO_3 dúsabb résekben szinszediment puha deformációk és a tömörödésből eredő mikroszulolitok jellemzőek. MINDSZENTY (1987) szerint a vékony lamináció AB típusú.



8. ábra. Az úrkúti medence vázlatos földtani szelvénye (K-Ny) (SZABÓ-GRASSELLY, 1980). 1. zöldesszürke mészkő, mészmárga; 2. ammoniteszes márga; 3. vörös ammoniteszes vagy krinoideás mészkő; 4. Mn karbonátos II. telep; 5. radioláriás agyagmárga; 6. teljes kifejlődésű Mn karbonátos főtelep; 7. zöldesszürke mészmárga; 8. vörös, tűzköves, krinoideás mészkő; 9. hierlatz-típusú mészkő, Csárdahegy; 10. rhynchonellás, kovás mészkő

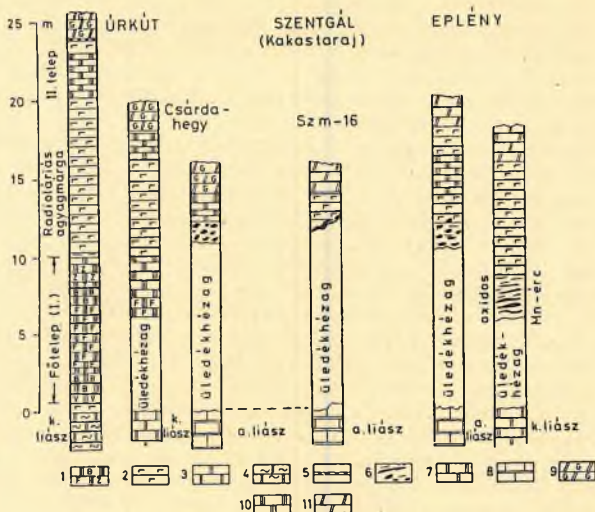
A főtelepet alkotó karbonátos Mn érc vékonyan rétegzett. A rétegsorban felfelé haladva változatos színű érc típusokból épül fel, mégpedig olyan elrendeződésben, hogy a telep középső szintjében lévő fekete ércre szimmetrikusan helyezkednek el a zöld-szürke-barna, barna-zöld-szürke típusok.

A törésvonalak mentén a felszíni mállás hatására a karbonátos Mn érc oxidálódott, változatos megjelenésű és összetételű oxidos érc típusok képződtek. Az oxidációs folyamat jelentős Mn dúsulással járt.

Az úrkúti mangán dúsulás sajátosságaival és képződési környezetével kapcsolatos ma is korszerű megállapítások időrendi sorrendben az alábbiakban foglalhatók össze.

FÖLDVÁRI a Mn érc képződésével kapcsolatban már 1932-ben felhívta a figyelmet a bakteriális folyamatok jelentőségére. SZÁDECZKY (1955) szerint a karbonátos Mn érc képződése más elképzelések, mint a terrigén származtatás, a jura mészkövek mállása, a tenger alatti mállás, illetve az endogén származtatás mellett, elvileg nyílt tengerben Mn-hidroxidként történő kiválással is magyarázható, majd a szerves anyag bomlásából keletkező CO_2 hatására az érc diagenetikus folyamatok során mangán karbonáttá alakulhatott.

Az üledékképződést a törmelékes anyagnak a hiánya jellemezte, az alárendelt mennyiségű törmelékes fázis minőségében a felső liász alján jelentős változás figyelhető meg (SZABÓNÉ-DRUBINA, 1957, 1959). A k-liász felső részében főként metamorf és/vagy bázisos eredetű együttes a jellemző (disztén, gránát, aktinolit, amfiból, muszkovit, turmalin, titanit, cirkon, epidot, zoizit, staurolit, diopszid, tremolit, antofillit, rutil, augit, korund).



9. ábra. A bakonyi manganérces primer teleptani sajátosságai, hézagos kifejlődések (SZABÓ in GRASSELY et al., 1990). 1. karbonátos Mn érc (fekete, barna, zöld); 2. radioláriás agyagmárga; 3. mészkő; 4. mészmárga; 5. tűzkő; 6. laza, oxidos Mn érc; 7. mészkő; 8. vörös, krinoideás mészkő; 9. vörös, gumós mészmárga; 10. karbonátos Mn érc; 11. vörös, rétegzett mészmárga

A felső liászban a manganérces képződményben és a radioláriás agyagmárgában hiányzik a metamorf ásványcsoport és uralkodóvá válik az autochton ásványok megjelenése (pirit, limonit, glaukonit, barit, dolomit).

VADÁSZ (1960) összefoglaló munkájában a Bakony hegység kondenzált jura képződményeiről megállapítja, hogy azok főként vörös, karbonátos pelágikus kifejlődések.

SZABÓNÉ-DRUBINA (1961), KONDA (1970) és FÜLÖP (1975) megfigyelései alapján az úrkúti agyag és Mn felhalmozódást az alsó jura riftesedés, aljzat tagolódás, blokk tektonika és az ezáltal meghatározott fenékáramlások jelentősen befolyásolhatták.

A középhegységi jura egészét tekintve a mangános rétegek (érc) általában peremi kifejlődésekhez kapcsolódnak és mészkőben kiemelkedő faciést képviselnek (KONDA, 1970, 1981a,b).

A képződés mélységét tekintve a bath-kallovi radiolarit-tűzkő előfordulás és a faciések jelentős változékonysága alapján KONDA (1970) a sekélyebb tengeri környezetet tartja valószínűbbnek (600 m).

A hézagos és teljes, változatos jura összletek egymáshoz közeli előfordulása erősen egyenetlen aljzattal, azaz tenger alatti kiemelkedésekkel, un. seamountokkal magyarázható (GALÁ CZ-VÖRÖS, 1972), azzal a megjegyzéssel, hogy a külföldi szakirodalom a seamount elnevezést vulkáni eredetű képződményekre alkalmazza, tehát célszerűbb esetünkben a tengeralatti kiemelkedés elnevezést használni.

A mangántartalmú, agyagos képződmények vékonyréteges szerkezetét SZABÓ (1977) a benthos fauna és bioturbáció hiányával magyarázta.

A kutatók többségének véleménye szerint a jura tenger legnagyobb mélységét a radiolarit képződése idején érte el (GRASSELLY et al., 1985), de a mélységet illetően megoszlanak a vélemények. Egyes szerzők (KONDA, 1970) 600 m-es míg GALÁ CZ az aragonit (ACD), illetve kalcit kompenzációs szint (CCD) körüli mélységet valószínűsít. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez utóbbi a jurában a maitól eltérő lehetett.

Az úrkúti mangánérc és radioláriás agyagmárga felhalmozódása GÉ CZY legújabb vizsgálatai szerint (GÉ CZY in JENKYN, 1988) a toarci Falciferum ammonitesz zónában történt, aminek alapján a mangán felhalmozódása a toarci óceáni anoxikus állapot idején jött létre.

A ritkaföldfém (RFF) tartalom eloszlása és sajátosságai, a pozitív Ce anomália és a Ce/La arány (2,5-3,2), annak részben szárazföldi eredetére utalnak (GRASSELLY-PANTÓ, 1988). A Mn ércesedés környezetében a palynológiai vizsgálatok (KEDVES, 1990), valamint a kovás fatörzs maradvány és egyéb levélenyomatok közelebbről meg nem határozható szárazföldi hatást, esetleg szigetek jelenlétét valószínűsítik (GRASSELLY et al., 1985; SZABÓ szóbeli közlés, 1990).

Jelen tanulmányban az úrkúti Mn telep képződésével összefüggésben a Mn dúsulás és az erősen pirites, nagy C_{org} tartalmú környezet összefüggéseit, a tűzkő, valamint foszforit lencsék, gumók rétegek eredetét, a víz-szaoldódási folyamatokat, a telep agyagásványos alkatát és a Mn származásának lehetőségeit vizsgáltam.

VIZSGÁLATI MÓDSZEREK, MINTÁK

Az ásvány-kőzettani és geokémiai következtetések levonásához az úrkúti karbonátos Mn érc vizsgálatánál terepi megfigyelések, kőzettani tanulmányok, röntgen-diffraktometria, elektron-mikroszkópia, főelem-, és nyomelemösszetétel, stabil izotópos, szerves-geokémiai vizsgálatok stb. kerültek alkalmazásra.

A felhasznált módszerek ismertek, irodalmuk könnyen hozzáférhető, így ezek bemutatásától eltekintek. Ahol szükséges ott a felvételi paramétereket megadom.

A különböző módszerekkel kapott eredmények felhasználása magánviseli a módszer okozta korlátokat és hibaforrásokat.

Röntgen-diffraktométeres vizsgálatok

Az ásványfázisok meghatározása félmenyiségi kiértékeléssel az MTA GKL-ben, Philips Micro-Müller 1730 típusú készüléken történt (TÓTH, M.). A vizsgálatok Cu K α sugárzással, 45 kV és 35 mA környezetben készültek. A goniométer sebességét a felvételek célja határozta meg (2/min, további jellemzők: 1 divergencia rés, 2cm/min regisztráló sebesség). Az agyagfrakció szeparálása 10%-os hideg HCl-val történt, a kioldott karbonátásványokat desztilláltvízes atmoszással sikerült eltávolítani. Ha a minta glykolozása szükséges volt, ethylen-glycol hozzáadásával és 50°C-on történő hevítéssel 12 órán keresztül kezelték. Átnézetes röntgen-diffrakciós vizsgálatokat a stabil izotópos adatok értelmezéséhez a U. S. Geological Survey kaliforniai és restoni laboratóriumában is végeztek (J. R. HEIN és P. M. OKITA).

Kémiai elemzések, nyomelemek meghatározása

Az úrkúti karbonátos Mn érc minták teljes nedves kémiai elemzése és nyomelemmeghatározása optikai emissziós, valamint atomabszorpciós színeképelemzéssel a Geokémiai Kutatólaboratóriumban, és a Földtani Kutató és Fűrő Vállalat Komlói Laboratóriumában készült (LEFLER J., HANGYÁS GY., BOBÁLY L., KÁDAS M.; OES-Q-24-es spektrográf; AAS-Pye Unicam Sp 800 UM és Perkin Elmer 5000). A BME Tanreaktórban (jelenleg Nukleáris Tech. Intézet) neutronaktívációs nyomelem meghatározásokat is végeztek (BÉRCZI J., MOLNÁR ZS.).

Szervesgeokémiai vizsgálatok

Az úrkúti szelvényben a teljes szervesanyag-tartalom meghatározása a szegedi JATE Ásványtan-Geokémia Tanszékén készült el (HETÉNYI M.). Az úrkúti feketepala (radioláriás agyagmárga) minták szervesanyag-tartalmának további részletesebb elemzése az IGCP 254. Project keretében a pozsonyi Dionyz. Stúr. Intézetben Hewlett-Packard készülékkel készült (B. MOLAK, E. SUROVA).

Vitrinit reflexió mérések

Az úrkúti radioláriás agyagmárga néhány mintáján a Geokémiai Kutatólaboratóriumban a diagenetikus állapot meghatározása céljából vitrinit reflexió méréseket végeztünk (LANTAI CS.).

Elektron-mikroszondás vizsgálatok

A leg részletesebb vizsgálatok a GKL JXA-5 és számítógépvezérlésű Jeol Superprobe 733 típusú elektron-mikroszondájával történtek. A módszer elvét és alkalmazási lehetőségeit részletesen ismerteti a nemzetközi (HEINRICH, 1964; REED, 1975) és a hazai irodalom (PANTÓ, 1966, 1969, 1976; NAGY, 1970). A vizsgálatok során 25 kV gyorsítófeszültséget és 10^{-7} - 10^{-8} A áramerősséget használtam.

Az üledékes Mn ércék és indikációk annyira finomszemcsések, hogy a meghatározott elemegyüttesek alapján többféle ásványfázis is valószínűsíthető és a kvantitatív vizsgálat kizárt. Ezért több módszer eredményeinek komplex értelmezése lehet csak célravezető (kémia, röntgen-diffr., stb.).

Stabil C és O izotópos vizsgálatok

A stabil izotópos elemzéseket használó geokémiai tanulmányok a karbonát- és szerves anyag diagenezis, és a pórúsvíz változások kutatásában a betemetődés és a diagenezis során rendkívül hasznosak (OKITA et al., 1988).

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, valamint III. akna mélyszintről gyűjtött 18-20 minta stabil C és O izotópos vizsgálata az IGCP 226. Project keretében a U.S.G.S. kaliforniai és restoni laboratóriumaiban készült (elemzők és értékelők: J. R. HEIN és P. M. OKITA).

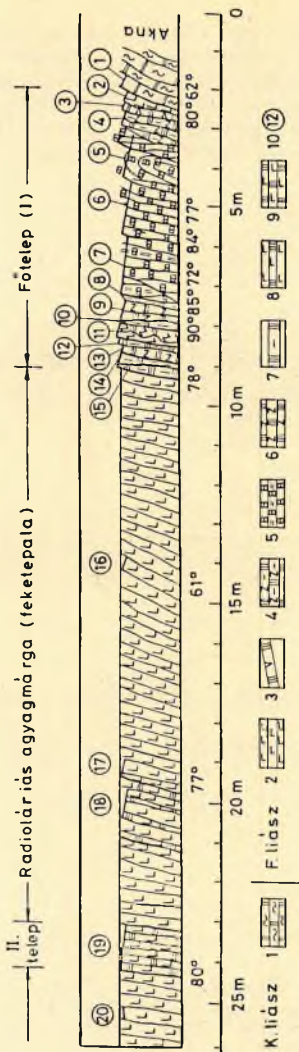
Az izotóparányokat Finnigan Mat 251,90°, 18-cm három kollektoros tömegspektrométerrel határozták meg.

A C és O adatokat a PDB (Pee Dee Belemnite) standardhoz, az O adatokat ezenkívül a SMOW (Standard Mean Ocean Water) standardhoz is viszonyították.

Az oxigén izotóptételeket a hőmérséklettől függő analitikai frakcionációval javították. Mivel ez az érték rodokrozit esetében nem ismert, a nyers $\delta^{18}\text{O}$ értéket $1000\ln\alpha = 1,01025$ frakcionációs tényezővel korrigálták (FRIEDMAN-O'NEIL, 1977).

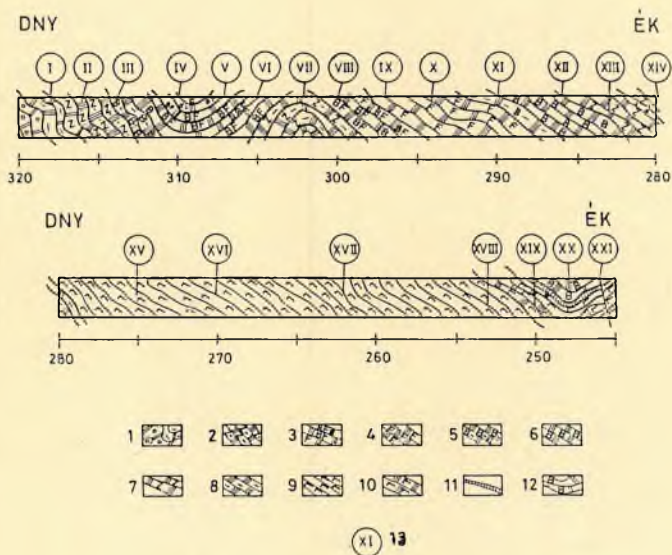
Minták

Kutatásaim keretében két teljes, nem átalakult szelvény, az úrkúti bánya III. akna Ny-i bányamező É-i részéből, és III. akna mélyszínti területről gyűjtött 50 minta, valamint csak az ércet képviselő 6 minta, egy kevésbé átalakult teljes szelvény (III. akna Ny-i bányamező) 25 mintája, és nem szelvénytípusú gyűjtött közel 40 minta vizsgálatát az előzőekben ismertetett módszerekkel végeztem el. A minták felsorolását, makroszkópos leírását, a belőlük készült vizsgálatokat a Mintajegyzék tartalmazza, a 10, 11, 12. ábrán a földtani szelvények és mintagyűjtési helyek láthatók.

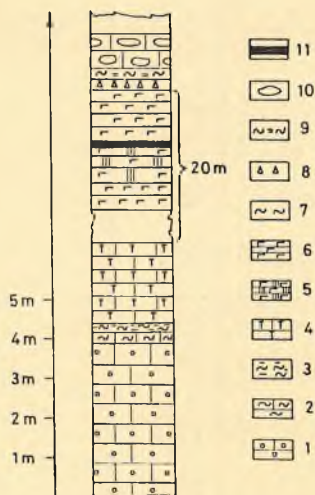


10. ábra. Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész földtani szelvénye (SZABÓ, 1981). 1. vörös, gumós mészmárga; 2. radioláriás agyagmárga; 3. szürke-zöld, vékonyrétegű karbonátos Mn érc; 4. zöld-szürke, vékonyrétegű karbonátos Mn érc; 5. barna-fekete, vékonyrétegű karbonátos Mn érc; 6. zöld, vastagpados karbonátos Mn érc; 7. szürke karbonátos Mn érc; 8. radioláriás agyagmárga $MnCO_3$ rétegekkel; 9. karbonátos II. telep; 10. mintavétel

A bontatlan karbonátos szelvények a Mn karbonátos főtelepet, annak közvetlén feküképződményeit, a főtelep és a II. telep közötti radioláriás agyagmárgát, a II. telepet és annak közvetlén fedő agyagos képződményeit foglalják magukba. A kissé átalakult Mn karbonátos minták a karbonátos II. telepet, az azt fedő vörös gumós mészkövet, és az alatta fekvő radioláriás agyagmárga sorozatot foglalják magukba.



11. ábra. Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, mélysínt földtani szelvénye (SZABÓ, 1981). 1. mészmarga; 2. zöld, vékonyrétegzett karbonátos Mn érc; 3. barna, fekete karbonátos Mn érc; 4. fekete karbonátos Mn érc; 5. barna, vékonyrétegzett karbonátos Mn érc; 6. barna, vastagpados Mn érc; 7. zöld, karbonátos Mn érc; 8. karbonátos II. telep; 9. radioláriás agyagmárga; 10. radioláriás agyagmárga MnCO₃ sávokkal; 11. tűzkő; 12. barna karbonátos Mn érc; 13. minták



12. ábra. Az úrkúti, kissé bontott Mn karbonátos előfordulás földtani szelvénye (III. akna, Ny-i bányamező, É-i rész).

1. vörös, gumós mészkő; 2. mangános agyag; 3. FeSO_4 ; 4. tűzkő (lencsés); 5. szürke, drapp, rétegzett MnCO_3 érc (II. telep); 6. radioláriás agyagmárga; 7. sárga agyag; 8. tűzkő (réteges); 9. vörös agyagmárga; 10. vörös, gumós mészkő; 11. oxidos Mn érc (utólagos)

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS Mn ÉRC REAMBULÁCIÓS VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI

Kémiai sajátosságok

Főelemek

A III. akna Ny-i bányamező É-i rész, és mélysztint bontatlan Mn karbonátos mintáinak teljes közetelemzési- és nyomelemzési adatait a 5a-b. és 6a-b. táblázatok összegezik, az elemek szelvény szerinti eloszlása és néhány elem kapcsolata a 13a-h. és 14a-g. ábrákon látható.

A Ny-i bányamező É-i részében gyűjtött mangán karbonátos érc átlagos MnO tartalma 32,11s% (52,02s% MnCO_3 , 22,41-47,58s% MnO), a legnagyobb érték 47,58s% MnO (77,08s% MnCO_3). A III. akna Ny-i bányamező mélysztintjén gyűjtött karbonátos Mn érc átlagos MnO tartalma 27,12s% (43,95s% MnCO_3 , 13,55-38,21s% MnO), a legnagyobb érték 38,21s% MnO (61,90s% MnCO_3).

Általánosságban a Mn karbonátos ércet a nagy MnO tartalom és nagy Fe/Al arány, valamint a kis Al_2O_3 , teljes és szulfid kén, C_{org} és a legkisebb Fe/Mn és Al/Al+Fe+Mn arányok jellemzik.

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész mintáinak kémiai összetétele (GRASSELLY et al., 1985)

Minta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{tot}	S ²⁻	Corg	Mn/Fe	Al/Al+Fe+Mn	Fe/Al
GA.1.	43,57	8,31	19,00	0,21	10,01	2,13	2,56	0,27	1,81	0,42	0,022	0,02	0,04	0,60	0,17	3,00
2.	52,20	12,34	7,44	1,35	0,86	1,60	3,96	0,31	2,25	0,32	1,780	1,57	0,84	0,13	0,53	0,78
3.	34,40	4,28	7,53	2,70	22,41	4,26	1,53	0,31	1,91	0,40	0,200	0,07	0,45	3,30	0,09	2,32
4.	29,57	3,61	12,28	2,00	22,41	3,55	1,15	0,31	2,77	0,36	0,040	0,02	0,34	2,02	0,06	4,49
5.	15,77	3,37	9,75	1,00	35,10	3,55	1,02	0,28	1,15	0,52	0,070	0,01	0,28	4,00	0,04	3,82
6.	20,21	4,51	14,36	0,57	29,64	2,69	1,53	0,22	1,15	0,46	0,020	0,01	0,38	2,29	0,06	4,21
7.	18,59	4,35	17,79	0,61	20,06	2,55	1,32	0,22	1,00	0,46	0,020	0,01	0,19	1,75	0,06	5,40
8.	2,06	1,29	1,07	0,05	47,58	0,09	0,61	0,21	0,16	0,44	0,370	-	0,20	35,83	0,01	1,08
9.	19,97	2,25	8,06	2,42	35,10	3,05	1,94	0,32	2,11	0,50	0,130	0,02	0,21	4,82	0,03	4,73
10.	3,41	1,13	5,52	3,64	45,72	6,25	1,02	0,25	0,18	0,40	0,490	0,45	0,24	9,13	0,01	6,54
11.	24,13	2,69	18,60	3,07	26,32	1,99	1,33	0,30	2,45	0,52	0,140	0,09	0,27	1,05	0,04	9,25
12.	5,08	1,95	9,89	3,64	41,22	4,26	2,35	0,25	0,25	0,48	3,120	3,04	0,19	4,61	0,02	6,70
13.	29,34	2,73	13,79	4,28	23,93	2,84	2,45	0,55	3,20	0,54	0,600	0,45	0,31	1,93	0,04	6,69
14.	13,21	3,97	6,98	4,57	36,70	5,39	2,25	0,32	0,51	0,46	0,200	0,12	0,33	5,83	0,06	0,32
15.	57,71	11,27	6,50	1,27	0,29	1,27	2,44	0,56	1,36	0,40	0,040	2,41	2,12	0,08	0,55	0,76
16.	48,06	8,05	6,60	1,21	1,23	8,32	2,06	0,50	1,19	0,44	3,680	3,24	1,90	0,21	0,43	1,09
17.	38,46	7,08	6,20	1,00	3,67	12,77	2,16	0,37	1,05	0,52	3,920	3,43	2,07	0,65	0,34	1,15
18.	39,48	8,69	5,00	1,14	9,46	8,80	2,45	0,63	1,10	0,48	2,640	2,40	1,72	2,09	0,29	0,76
19.	12,32	2,73	24,10	18,49	23,29	7,17	2,26	0,11	0,27	0,50	0,440	0,36	0,67	1,07	0,03	11,70
20.	40,47	6,60	7,30	1,35	2,34	13,20	1,75	0,25	1,20	0,64	4,150	3,92	4,23	0,35	1,29	1,46

Elemzők: Bobály J., Galos B., Kádas M. (Országos Földtani Kutató és Föld Vállalat, Komló ; Központi Anyagvizsgáló Laboratórium);

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész mintáinak nyomelemzési adatai (AAS, INAA; GRASSELLY et al., 1985)

Elem	GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	M	1	n	t	a	s	z	d	m	o	k	GR12	GR13	GR14	GR15	GR16	GR17	GR18	GR19	GR20
Sc	11,9	15,0	5,9	5,4	3,6	4,9	4,2	0,5	2,1	2,1	1,4	1,9	1,5	2,8	4,6	10,7	7,1	8,6	9,7	2,6	6,4				
Cr	48,4	90,2	42,1	32,1	22,4	29,4	24,0	3,1	14,2	7,3	10,5	8,0	20,8	27,1	47,8	35,4	51,0	62,0	13,5	47,1					
Fe (%)	1,6	6,2	6,9	11,1	6,4	10,3	11,5	0,6	5,2	3,7	8,2	4,7	9,0	4,6	4,0	3,6	4,1	3,7	14,1	3,9					
Co	113,0	1270,0	1004,0	241,0	270,0	225,0	153,0	75,9	106,0	146,0	75,9	103,0	800,0	424,0	147,0	22,2	29,5	25,5	155,0	20,5					
As	356,0	369,0	31,0	<0,5	8,4	8,5	13,2	0,7	2,8	6,3	5,4	132,0	17,9	<0,5	53,0	14,6	23,3	18,0	12,5	42,4					
Rb	190,0	200,0	<25,0	160,0	60,0	<25,0	<25,0	<25,0	76,0	<25,0	39,0	<25,0	110,0	<25,0	75,0	<25,0	48,0	70,0	<25,0	39,0					
Sn	4,0	<0,5	1,5	1,2	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	0,8	1,3	0,9	2,3	1,4	1,6	2,1	<0,4	1,5				
Cs	6,5	8,7	4,0	3,4	0,8	1,9	2,3	0,2	0,7	0,9	1,0	0,7	0,9	1,4	3,3	2,5	3,0	3,9	1,4	1,9					
La	35,6	79,9	89,8	75,8	58,6	30,7	42,7	8,5	36,0	36,1	34,8	25,9	38,7	66,5	30,4	19,1	34,5	29,7	24,1	28,3					
Ce	86,0	265,0	261,0	200,0	190,0	87,7	151,0	20,8	97,0	108,0	90,0	82,6	114,0	158,0	73,3	54,3	124,0	75,5	80,4	92,5					
Nd	25,0	85,0	91,0	60,0	38,0	19,0	37,0	3,5	21,0	26,0	27,0	16,0	28,0	40,0	28,0	18,0	26,0	27,0	22,0	25,0					
Sm	6,4	18,8	21,6	14,2	9,8	6,0	8,2	1,6	6,0	4,5	6,2	4,3	8,4	12,6	7,9	5,3	7,9	6,6	5,3	6,4					
Eu	0,7	2,0	2,2	1,6	1,2	0,7	0,9	0,2	0,7	0,6	0,6	0,6	1,2	1,3	0,7	0,6	1,1	0,8	0,8	0,9					
Tb	1,1	2,5	3,2	1,9	1,2	0,9	1,0	0,2	0,6	1,0	0,8	0,3	0,8	1,7	0,8	0,7	1,1	0,6	1,0	0,8					
Yb	0,6	0,9	1,8	0,7	<0,3	0,6	0,6	0,1	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,5	<0,2	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3					
Yb	3,1	3,7	3,7	3,6	2,9	3,1	3,1	0,5	1,8	1,5	1,7	1,3	2,1	3,5	<0,4	2,0	3,0	2,6	2,1	2,1					
Lu	0,9	0,6	1,0	0,4	0,4	0,5	0,4	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3					
Hf	3,5	4,5	1,8	1,5	<0,3	1,4	1,0	0,3	0,9	1,1	0,7	0,5	0,5	1,0	2,0	1,8	1,7	2,1	0,6	1,6					
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Th	11,9	14,7	6,5	5,0	2,6	3,3	4,3	0,7	1,4	0,9	1,3	1,0	3,2	3,4	11,6	6,5	7,0	8,7	2,0	5,3					
U	4,3	3,5	4,0	<0,4	0,8	0,8	<0,4	<0,4	<0,4	1,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1,3	1,9	2,1	<0,4	1,4					
Ga	-	-	-	-	74,0	-	-	-	-	170,0	160,0	340,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Zn	72,0	-	-	-	-	-	-	-	21,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Elemző: Bérczi J. BME Nukl. Techn. Int.

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész mintáinak nyomelemzési adatai
(AAS, INAA, koncentrációk ppm-ben, GRASSELLY et al., 1985)

Minta jele	Co ⁺	Ni	Pb	Zn	Cu	Ba
GR1	113	16	10	72	53	555
GR2	1270	34	9	15	22	388
GR3	1004	7	15	14	19	555
GR4	241	29	-	9	14	385
GR5	270	9	-	11	6	377
GR6	225	23	-	10	6	277
GR7	153	67	-	12	-	444
GR8	76	11	-	7	17	555
GR9	106	89	-	10	20	407
GR11	146	6	-	11	14	388
GR12	76	4	-	6	11	-
GR14	103	10	-	5	6	360
GR15	800	14	24	36	10	1278
GR16	424	30	18	18	36	177
GR18	147	19	10	14	34	388
GR19	22	7	-	10	9	222
GR20	29	14	-	7	22	350

+Elemző: Bérczi J. BME Nukl. Tech. Int.

A radioláriás agyagmárgát ezzel szemben nagy C_{org} (4,23s% és 1,78s%), szulfid S (3,92s% és 3,24s%), SiO_2 (46,23s% és 45,12s%) és Al_2O_3 (9,04s% és 9,62s%) tartalom, az érchez képest nagyobb Fe/Mn arány, jelentősebb nyomelem tartalom (Co, Ni) és kisebb Fe/Al arány jellemzi. Ez a képződ-mény oxigénszegény/mentes körülmények között képződött, és tulajdonságai, a sötétszürke szín, nagy TOC (teljes szerves szén), és pirit tartalom, a finom szemcseméret, a vékony réteges (laminált) közetszerkezet és a benne lévő szulfidos érchintés alapján feketepalának minősül.

A szelvénymenti elemkapcsolatokat tekintve a SiO_2 és Al_2O_3 tartalom (13b,c. és 14b,c. ábra) tendenciája hasonló (agyag), ezt részben a két fázis korrelációs koefficiense (+0,9, +0,55) is alátámasztja (7a-b. táblázat). A S, C_{org} , SiO_2 , Al_2O_3 , és részben a CaO a Mn mennyiségével ellentétes megoszlást mutat (13a,b,c,d,f,g. és 14a,b,c,d,f,g. ábra), a korrelációs koefficiensek rendre -0,59; -0,69; -0,95; (-0,61), -0,88, (-0,34) és -0,21, (-0,29), ahol a zárójelben megadott értékek a mélyszinti mintákra vonat-

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, mélyszintű szelvény mintáinak kémiai összetétele (GRASSELLY et al., 1990)

Minta	(s%)														Fe/Al
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	

	Feltételezett oxidok														Al/Al ⁺ + Fe ⁺
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	
II.	21,10	0,17	2,97	7,08	0,93	-	31,89	3,15	2,93	0,10	2,74	3,35	1,35	0,39	22,40
III.	19,00	0,16	3,35	9,33	0,49	-	27,27	7,01	3,64	0,10	1,70	4,10	3,58	0,71	20,10
IV.	24,09	0,20	4,08	13,34	0,50	-	21,43	5,97	3,22	0,10	2,22	4,62	3,73	1,00	15,20
V.	16,37	0,18	3,29	2,91	0,58	-	36,40	4,31	3,64	0,10	1,68	2,30	2,20	0,79	25,64
VI.	15,35	0,12	2,10	3,90	0,51	-	38,21	2,82	4,06	0,10	1,93	2,49	0,97	1,05	26,36
VII.	18,78	0,14	3,77	8,40	0,36	-	30,98	4,47	3,50	0,10	1,96	3,25	3,00	0,96	20,83
VIII.	18,80	0,13	3,50	20,75	0,10	1,71	18,51	7,29	2,52	0,29	0,97	6,50	5,14	0,89	12,46
IX.	21,24	0,12	3,31	11,27	0,10	9,73	18,66	7,63	2,38	0,22	0,85	6,83	5,38	0,68	10,67
X.	17,40	0,11	2,63	8,62	0,23	14,71	21,31	5,97	2,66	0,21	0,73	7,98	4,55	0,95	11,09
XI.	12,70	0,08	2,31	1,53	0,33	-	37,30	4,64	6,43	0,10	0,73	2,00	2,21	0,75	29,21
XII.	22,36	0,06	1,96	15,39	0,98	-	24,78	3,15	3,22	0,10	3,61	4,58	0,77	1,25	17,15
XIII.	27,93	0,08	1,60	13,34	1,04	-	23,24	3,48	3,08	0,10	4,20	4,05	0,73	1,18	16,02
XIV.	4,57	0,02	0,95	2,01	1,15	-	22,72	1,64	25,88	0,10	0,26	1,28	0,84	0,91	37,22
XV.	45,12	0,41	9,62	5,21	1,06	-	3,10	3,31	7,69	0,10	2,45	5,20	4,44	0,15	9,10
XVIII.	32,98	0,19	4,06	14,16	3,93	-	6,58	3,48	7,27	0,26	0,96	4,70	5,47	0,19	13,60
XIX.	26,84	0,17	3,80	8,25	3,64	-	13,55	2,32	11,89	0,10	1,59	2,86	1,32	1,89	19,30
XX.	19,89	0,16	3,50	1,96	0,32	-	0,45	1,42	36,46	0,28	1,28	2,04	1,21	0,37	30,06

Elemző: Vidra Lászlóné dr. (MTA, DKL)

6b. táblázat
Az űrküti III. akna Ny-i bányamező, mélyszerinti szelvény mintáinak nyomelemzési adatai (INAA, ICP; GRASSELLY et al., 1990)

(Koncentrációk ppm-ben)

Elem	I	II	IIIa	IIIb	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Sc	3,7	3,9	-	4,0	5,1	-	2,6	4,4	-	4,1	3,4	2,5	2,9	-	1,5	11,5	-	8,5	-	4,6	3,8	-
Cr	15,5	22,8	-	25,0	31,0	-	15,0	28,0	-	28,0	21,0	14,0	18,0	-	8,0	65,0	-	63,0	-	43,0	16,0	-
Fe(t)	1,7	5,6	-	6,8	9,9	-	3,0	5,9	-	7,9	6,2	1,3	11,4	-	2,0	3,5	-	9,2	-	8,2	1,6	-
Co	8,1	130,0	-	310,0	315,0	-	120,0	425,0	-	345,0	260,0	162,0	120,0	-	140,0	29,6	-	46,0	-	78,0	2,6	-
As	<1,0	6,1	-	11,9	12,4	-	4,6	6,9	-	70,0	39,3	12,0	6,2	-	4,2	16,0	-	37,0	-	74,0	<1,0	-
Br	50,0	80,0	-	<50,0	<50,0	-	<50,0	<50,0	-	<50,0	<50,0	<50,0	70,0	-	<50,0	100,0	-	60,0	-	40,0	35,0	-
Sb	<0,1	0,5	-	<1,0	1,7	-	0,2	0,6	-	1,7	1,2	0,5	1,1	-	0,2	2,0	-	1,2	-	0,8	<0,1	-
Cs	1,7	<1,0	-	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	<1,0	1,2	-	<1,0	5,8	-	2,6	-	1,9	2,0	-
La	11,8	24,8	-	42,0	42,0	-	43,5	48,0	-	47,5	60,0	13,0	51,0	-	33,5	30,5	-	24,5	-	35,5	11,2	-
Nd	24,0	86,0	-	145,0	145,0	-	140,0	165,0	-	165,0	210,0	37,5	160,0	-	98,0	80,0	-	83,0	-	135,0	22,7	-
Sm	<30,0	<30,0	-	30,0	<30,0	-	<50,0	50,0	-	30,0	40,0	<30,0	35,0	-	<30,0	<30,0	-	<30,0	-	35,0	<30,0	-
Eu	2,6	6,7	-	8,4	9,1	-	7,7	10,0	-	8,7	10,5	3,2	11,0	-	5,4	8,2	-	7,4	-	9,3	2,6	-
Tb	0,4	1,3	-	1,5	1,7	-	1,4	2,0	-	1,6	1,9	0,6	2,1	-	1,2	1,3	-	1,4	-	1,8	0,4	-
Tm	<1,0	<1,0	-	1,4	<1,0	-	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	-	<1,0	-	<1,0	<1,0	-
Yb	0,9	2,5	-	2,9	3,5	-	1,9	3,1	-	2,7	3,0	0,8	3,0	-	1,5	2,6	-	2,0	-	2,8	0,8	-
Lu	0,1	0,4	-	0,4	0,5	-	0,3	0,4	-	0,4	0,3	0,1	0,4	-	0,2	0,4	-	0,3	-	0,4	0,1	-
Hf	1,3	1,2	-	1,5	1,5	-	1,0	1,5	-	1,4	1,1	0,7	0,8	-	<1,0	2,9	-	2,0	-	1,0	1,1	-
Ta	0,3	<1,0	-	<1,0	<1,0	-	1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	-	<1,0	1,0	-	<1,0	-	<1,0	0,2	-
Th	3,0	2,2	-	3,0	3,4	-	1,8	3,4	-	3,2	2,1	1,8	1,2	-	0,7	7,8	-	5,6	-	2,9	3,3	-
U	0,9	<0,5	-	<0,5	<0,5	-	<0,5	2,3	-	<0,5	<0,5	1,0	<0,5	-	<0,5	2,1	-	<0,5	-	<0,5	<0,5	-
Ba	17,0	76,0	331,0	680,0	713,0	1010,0	72,0	504,0	285,0	521,0	437,0	89,0	75,0	200,0	1900,0	978,0	900,0	99,0	129,0	107,0	1830,0	53,0
Ca	<0,1	122,0	370,0	309,0	302,0	228,0	112,0	402,0	354,0	321,0	240,0	146,0	111,0	83,0	128,0	32,0	29,0	43,0	61,0	71,0	5,0	<0,1
Cu	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	54,0	55,0	63,0	<0,1	<0,1	14,0
Mg	<0,1	24,0	53,0	51,0	53,0	41,0	22,0	56,0	47,0	59,0	47,0	26,0	22,0	17,0	25,0	41,0	42,0	36,0	27,0	48,0	10,0	<0,1
Pb	<0,1	31,0	28,0	26,0	25,0	31,0	34,0	46,0	30,0	32,0	38,0	30,0	33,0	30,0	22,0	25,0	21,0	17,0	28,0	18,0	<0,1	23,0
Sr	<0,1	79,0	151,0	154,0	150,0	129,0	138,0	149,0	144,0	166,0	170,0	121,0	119,0	110,0	360,0	246,0	279,0	315,0	364,0	565,0	188,0	32,0
Zn	0,5	49,0	75,0	55,0	(?)	42,0	36,0	48,0	64,0	56,0	50,0	54,0	56,0	51,0	31,0	(?)	95,0	62,0	57,0	39,0	50,0	36,0

Elemző: Bérczi János BME Nukl. Techn. Int.

koznak. A C_{org} és SiO_2 maximuma egybeesik (13b,d. és 14b,d. ábra), valamint hasonló együttes tendencia a S és C_{org} esetében is tapasztalható (13d,g és 14d,g ábra), amit megerősít a +0,8-es korrelációs együttható is.

A Si/Al arány alapján (13b és 14b ábra) egyes rétegekben a 3-nál nagyobb értékeket Si felesleg okozza (ARTHUR-PREMOLI SILVA, 1982). A megnövekvő SiO_2 , Al_2O_3 , S és C_{org} tartalom az erősen anoxikus agyagos rétegeket, míg a jelentősen megnövekvő Mn az érczónákat jellemzi.

A Si és Fe hasonló megoszlása a szelvényben Fe-tartalmú agyagásványok jelenlétére utal. Továbbá a goethit kis mennyiségű előfordulása szintén jellemző.

A Ca megoszlása ($CaCO_3$ formájában, 13a és 14a ábra), és a Mn-nal való kapcsolata a szelvények egyes részei között eltérő. A Ny-i bányamező É-i rész mintáiban a főtelep alján (3-7 minta) a CaO tartalom alig változik, ugyanakkor a Mn mennyisége változatos. A 8. mintában mindkét elem tartalom megnő, és ettől a mintától kezdve a főtelep felső részén a két említett elem mennyiségi változásának tendenciája hasonló (13a,f ábra). A fő- és II. telep közötti agyagmárgában a CaO tartalom maximális és a Mn-nal ellentétes eloszlású. A mélységi mintákban a CaO és MnO mennyiségi változásának tendenciája hasonló.

A főtelepben a Fe és Mn koncentráció görbéje ellentétes tendenciájú, ami a Mn jobb oldhatóságát mutatja (HEM, 1963, 1972).

A Mn/Fe arány a 8. és 10, valamint a XI. és XIV. mintát kivéve általában kicsi (<5).

A főtelepben a Mn tartalom oszcillál. A II. telepben a Mn és Fe tartalom együttesen megnövekszik.

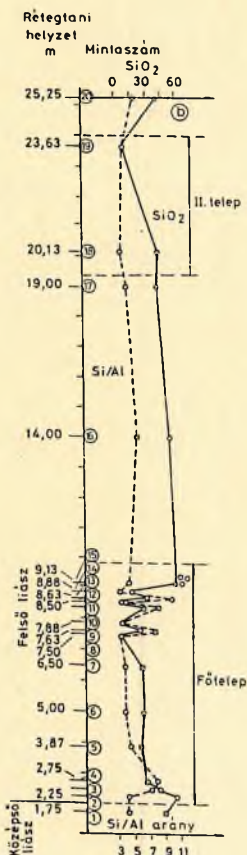
A Mn ércet magába foglaló radioláriás agyagmárga (feketepala) összetétel szulfid S, C_{org} és Fe^{2+} tartalmának összefüggései nem metamorfizált esetben az üledékes környezet milyenségére adhatnak bővebb ismereteket. Recens üledékekben a szulfid S és C_{org} kapcsolata a 15. ábrán látható (BERNER-RAISWELL, 1983)

RAISWELL-BERNER (1985) kutatásai szerint az előzőekben említett elemek és a DOP (piritesedés foka, $DOP = Fe_p / (Fe_p + Fe_{HCl})$; $Fe_p = Fe$ -pirit, Fe_{HCl} oldható Fe; BERNER, 1970) közötti kapcsolat anoxikus (euxin¹ és szemi-euxin) üledékképződés esetében sajátos képet mutat.

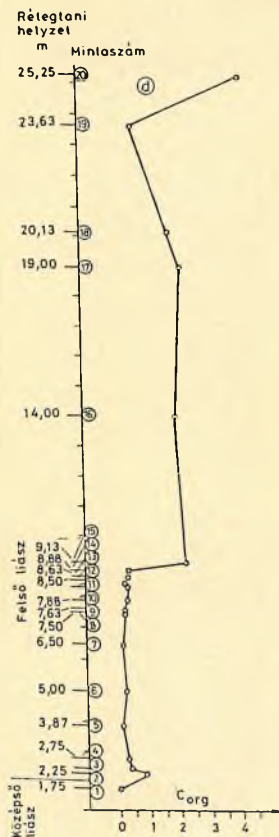
RAISWELL-BERNER értelmezését felhasználva az úrkúti radioláriás agyagmárgában tapasztalható fő tendenciák az angliai alsó jura Jet Rock-hoz hasonlóak, azonban a megfelelő kémiai adatok kis száma miatt statisztikus vizsgálat elvégzésére nem nyílt lehetőség.

Úrkút esetében a S^{2-} és C_{org} között pozitív korreláció ($r_0 = +0,8$) figyelhető meg. A DOP_T / C_{org} kapcsolat szerint ezen értékek majdnem teljesen függetlenek egymástól, ami azt jelenti, hogy a piritesedés foka a nö-

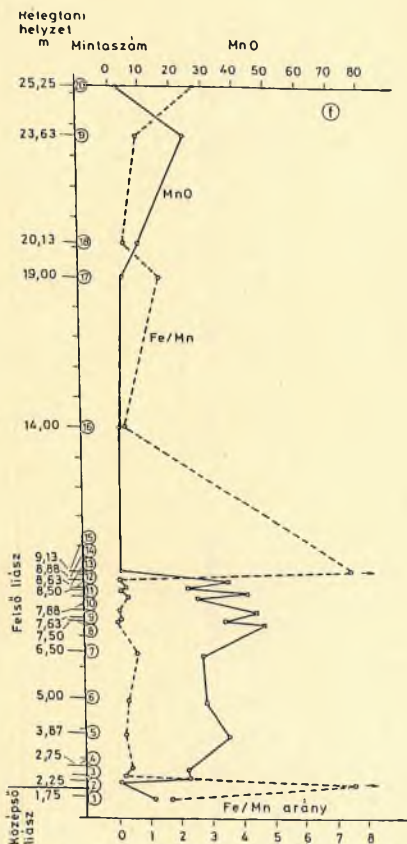
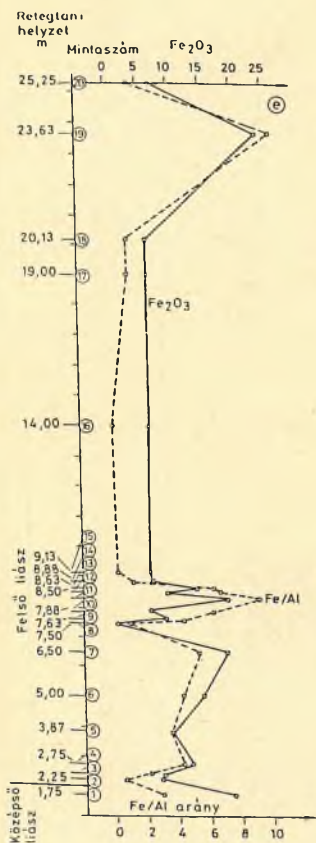
1: az euxin fácies elnevezését a Pontus Euxinus-ról, azaz a Fekete tengerről kapta, amit az oxigénhiány olyan foka jellemez, amikor az üledék fölötti vízréteg is szabad H_2S tartalmú.



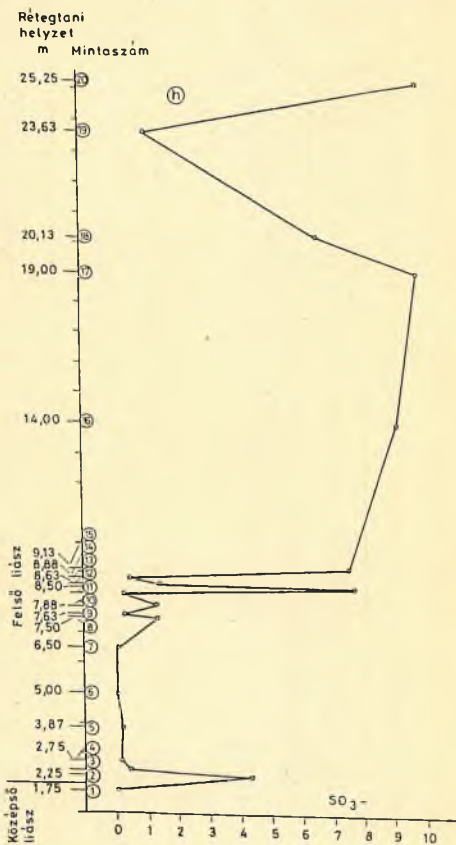
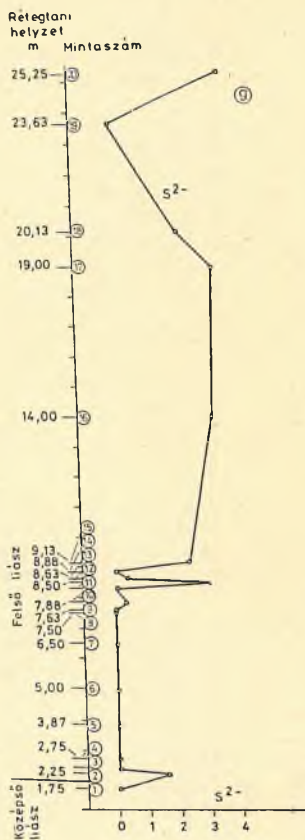
44



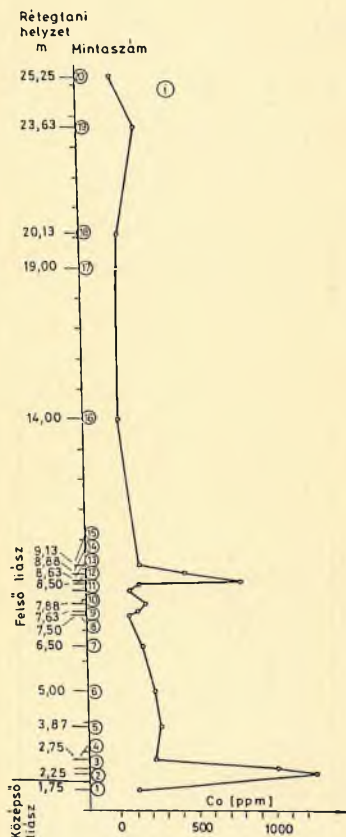
13. ábra folytatás



13. ábra folytatás



13. ábra folytatás



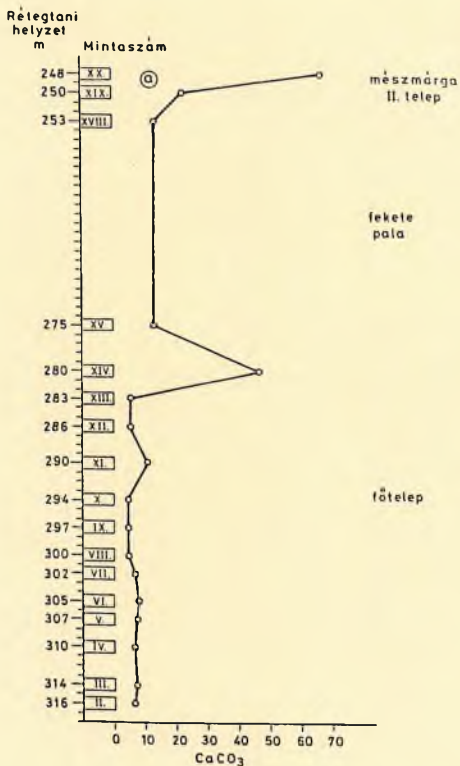
13. ábra folytatás

vekvő C_{org} tartalom mellett változatlan, tehát a szerves anyag által meghatározott pirit képződés nem jött létre, vagy jelentéktelen volt (esetleg nem állt rendelkezésre elegendő reakcióképes Fe).

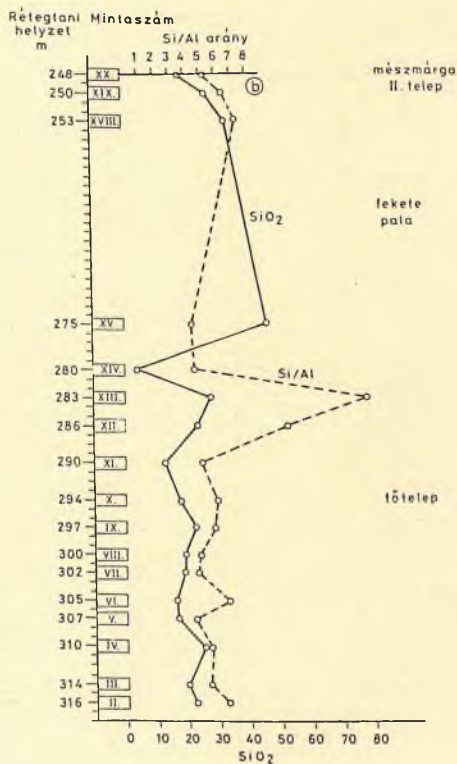
A C_{org} és Fe_T (összes Fe) szintén gyenge pozitív korrelációt mutat. Ez gyakori jelenség (BERNER, 1970, 1984), és annak köszönhető, hogy mind a kolloidális szerves anyag, mind pedig a kolloidális Fe-oxid részecskék a nagyon finomszemcsés agyag frakcióhoz kapcsolódnak (nagy felület). Nagyobb mennyiségű agyag ülepedése esetén a Fe és C_{org} tartalom szintén megnövekszik. Ennek eredményeként nem azért jön létre pozitív korreláció a szulfid S és C_{org} között, mert a C_{org} a piritképződés meghatározó tényezője, hanem azért, mert a Fe mennyisége a meghatározó, és a reaktív Fe a C_{org} -gal pozitív korrelációt mutat.

Mindezek alapján az úrkúti feketepala pirit tartalma a rendelkezésre álló reaktív Fe mennyisége által meghatározott szingenetikus képződésű.

A szelvény radioláriás agyagmárga (feketepala) részének vizsgálata alapján a képződési környezet a palaképződés idején "euxin" lehetett, tehát a H_2S/O_2 határvonala helyzete úgy változhatott, hogy időnként az üledéken kívül a vízoszlop aljának egy része is H_2S tartalmú volt. Az egyéb üledékjellegek is, benthos fauna és bioturbáció hiánya, vékonyréteges szerkezet, ezt a körülményt valószínűsítik.

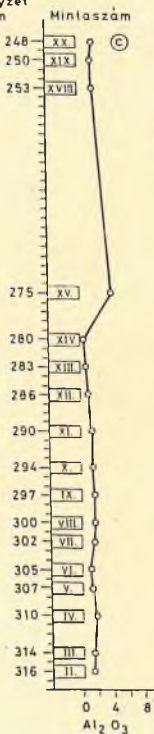


14a-g. ábra. A CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , C_{org} , Fe_2O_3 , MnO és S^{2-} szelvény szerinti változása és néhány elem kapcsolata (Si/Al , Fe/Al , Fe/Mn) az úrkúti III. akna Ny-i bányamező mélyszerinti mintákban

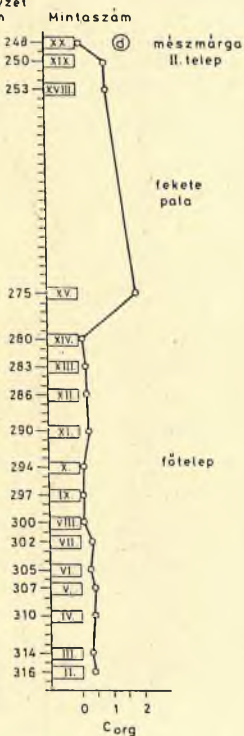


14. ábra folytatás

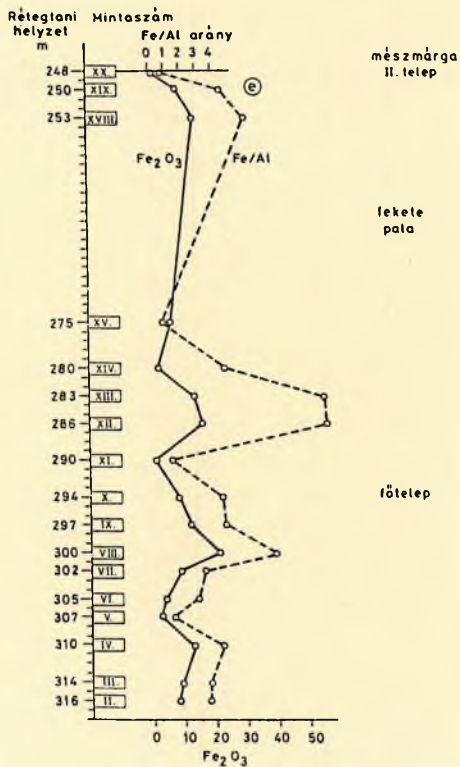
Rétegtani
helyzet
m



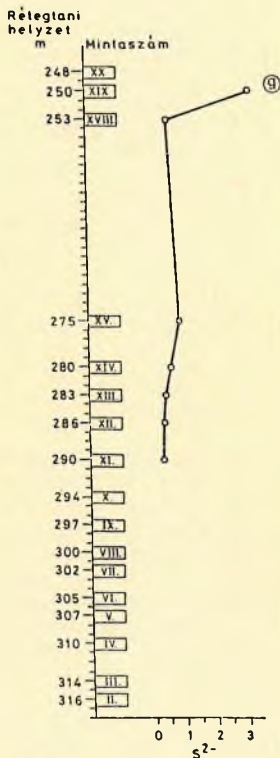
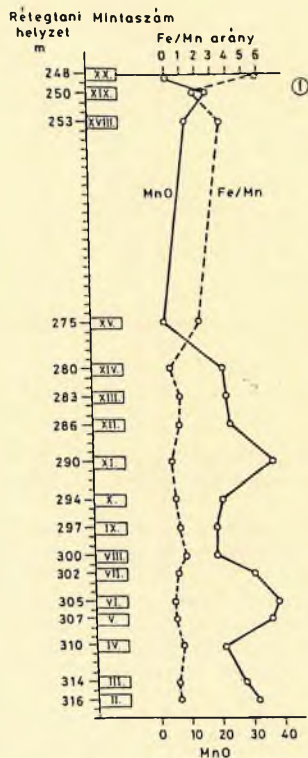
Rétegtani
helyzet
m



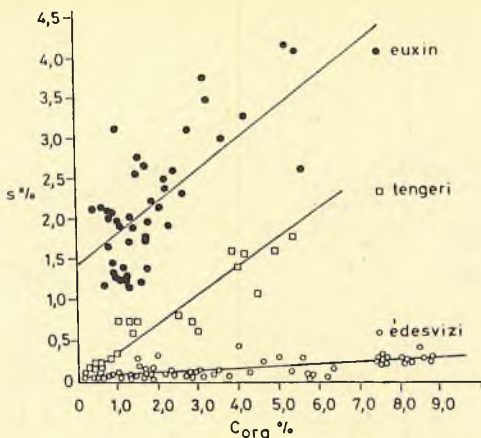
14. ábra folytatás



14. ábra folytatás



14. ábra folytatás



15. ábra. A szulfid S és C_{org} kapcsolata recens üledékekben (BERNER-RAISWELL, 1983)

Nyomelemek

A nyomelemek közül elsősorban a Co és Ni érdemel említést, a Co tartalom a főtelep fekvő és fedő feketepala mintáiban a tized százalékot is eléri (5b, 6b. táblázatok, 13i. ábra).

A Zn a radioláriás agyagmárga kőzetcsoporthoz a főtelepet közvetlenül fedő minta kivételével kisebb mennyiségben fordul elő, ugyanakkor a karbonátos ércmintákban kisebb dúsulást mutat. A Ni és Pb a feketepalában kissé nagyobb mennyiségben található. A Cu és V bár nem nagy mértékben, szintén az agyagos képződményben ér el nagyobb koncentrációt. A Ti tartalom maximuma szintén ehhez a kőzetcsoporthoz kapcsolódik. A szürke karbonátos Mn érc minták némelyikében kisebb Ag dúsulás tapasztalható.

Az úrkúti medence Mn tartalmú képződményeinek nyomelemeloszlása alapján is nyilvánvaló, hogy a feketepala képződéséhez szükséges környezeti tényezők (alacsony Eh és pH, bomló szerves anyag, oxigénhiány, vízkeveredés hiánya stb.) bizonyos elemek dúsulásának kedveztek.

Az egyes fő-, nyom- és ritkaelemek ásványfázishoz kötésében és a szöveti sajátosságok elemzésében az elektron-mikroszondás vizsgálatoknak különösen nagy a jelentősége.

Az úrkúti III. akna Ny-i bányanevező É-i részéből származó minták kémiai összetevőinek korrelációs együtthatóinak mátrixa

	MnO	TOC	$\delta^{13}\text{C}$	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S^{2-}	S_{tot}
MnO	1,0000													
TOC	-0,6999	1,0000												
$\delta^{13}\text{C}$	-0,8725	0,6433	1,0000											
Fe_2O_3	0,0059	-0,3328	-0,0605	1,0000										
FeO	0,1612	-0,1318	0,0064	0,5066	1,0000									
SiO_2	-0,9484	0,5677	0,8315	-0,1002	-0,3311	1,0000								
Al_2O_3	-0,8807	0,5213	0,7155	-0,1725	-0,3204	0,9039	1,0000							
CaO	-0,2160	0,6756	0,3326	-0,3890	0,0797	-0,0026	0,0006	1,0000						
MgO	-0,5976	0,1997	0,5715	0,0543	0,1144	0,5902	0,6957	-0,1316	1,0000					
Na_2O	-0,4872	0,3232	0,4650	-0,3823	-0,3377	0,5950	0,4858	0,0151	0,3625	1,0000				
K_2O	-0,3437	-0,0802	0,4199	0,2235	-0,2426	0,4967	0,2023	-0,4413	0,2311	0,3683	1,0000			
P_2O_5	0,1106	0,3975	0,0393	0,0926	0,1599	-0,2699	-0,3794	0,5242	-0,2642	-0,0658	-0,1713	1,0000		
S^{2-}	-0,5940	0,8163	0,5460	-0,5117	-0,1855	0,4485	0,4783	0,6697	0,3468	0,3718	-0,2743	0,2350	1,0000	
S_{tot}	-0,5632	0,8358	0,4726	-0,4390	-0,1550	0,4652	0,5268	0,5013	0,4370	0,5444	-0,2102	-0,0309	0,9968	1,0000

(20 db minta; $\delta^{13}\text{C}$ esetében 16 db minta)
A számítógépes adatfeldolgozást Nagy G. (MTA GKL) végezte.

7b. táblázat
Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, mélyszerinti szelvényéből származó minták kémiai összetevőinek korrelációs koefficiens mátrixa

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ΣFe	ΣMn	Σ ¹³ C
SiO ₂	1,0000													
TiO ₂	0,5583	1,0000												
Al ₂ O ₃	0,5481	0,8934	1,0000											
Fe ₂ O ₃	0,6284	0,1827	0,3579	1,0000										
FeO	0,5705	0,2865	0,2539	0,0894	1,0000									
MnO ₂	-0,0661	-0,1120	0,0125	0,0817	-0,2951	1,0000								
MnO	-0,3834	-0,1680	-0,3438	-0,4220	-0,6277	-0,2237	1,0000							
CaO	-0,4609	-0,4437	-0,4258	-0,4239	0,3679	-0,2242	-0,1977	1,0000						
MgO	0,0613	0,2736	0,4597	0,4239	-0,5364	0,4946	-0,0957	-0,5728	1,0000					
K ₂ O	0,4548	0,0068	-0,1656	0,2990	-0,0214	-0,3672	0,1787	-0,4224	-0,2501	1,0000				
Na ₂ O	0,2667	0,1399	0,3425	0,5875	0,0970	0,4997	-0,6102	-0,1908	0,5035	-0,4620	1,0000			
Σ Fe	0,7297	0,2399	0,3994	0,9736	0,3143	0,0104	-0,7368	-0,3197	0,2815	0,2798	0,5824	1,0000		
Σ Mn	-0,6139	-0,2145	-0,3421	-0,5957	-0,7524	0,1753	0,9203	-0,2896	0,1017	0,0332	-0,4158	-0,7402	1,0000	
d ¹³ C	-0,0321	0,4084	0,7442	-0,4658	0,3085	-0,4654	0,1955	0,2715	-0,5490	-0,1149	-0,2811	-0,3553	0,0109	1,0000

(15 db minta)
A számítógépes adatfeldolgozást Nagy G. (MTA GKL) végezte.

Az elektron-mikroszondás vizsgálatok alapján a Co, Ni és az Ag ásványfázishoz kötése valószínűsíthető.

Az úrkúti feketepala (radioláriás agyagmárga), karbonátos Mn érc ki-sebb, szórtan, illetve sávokban megjelenő szulfidos ércindikációt tartal-maz (Co-Ni-szulfid, Co-Ni-Fe-szulfid, Ag-szulfid, Co-pirit, Ni-pirit, Pb-szulfid, 16a-d, 17a-b, 18a-b. ábrák). A mélyszinti szelvény Z 6 jelű mintájában sávokban elhelyezkedő említésre érdemes Co(Ni)-Fe-szulfid érchintés az agyagban dúsabb rétegek között jelenik meg (18a-b. ábra). Az előforduló szulfidos ércszemcsék mérete változatos 1-60 μm körüli.

A Co és Ni aránya ebben az ásványfázisban változó, míg a Fe a kimutat-hatósági határ közelében van. Ag-szulfidot kizárólag a szürke Mn karbo-nátos ércben sikerült meghatározni (19a-b. ábra).

Ba a szelvényben csak nyomokban fordul elő. Egy mintában Bi tartalmú ásványszemcséket azonosítottam, amik Bi-okker, vagy elemi Bi fázisok.



50 μm



16a. ábra. Szórtan elhelyezkedő szulfi-dosCo, Ni érchintés az úrkúti radiolári-ás agyagmárgában. Kompozíciós elektronkép, GR 2 jelű minta. A képen világos fázis Co, Ni tartalmú

16b. ábra. A 16a képnek megfelelő Ni röntgenkép



16c. ábra. A 16a képnek megfelelő Co röntgenkép



16d. ábra. A 16a képnek megfelelő S röntgenkép



50 μm

17a. ábra. Sávokban elhelyezkedő (Fe,Co,Ni)-szulfid ércintés az úrkúti mélyszinti szelvényben. Kompozíciós elektronkép, Z 6 jelű minta. A világos szemcsék (Fe,Co,Ni)-szulfid-, a környezet (Mn,Ca)-tartalmúak



17b. ábra. A 17a képnek megfelelő Ni röntgenkép



18a. ábra. (Fe, Co, Ni)-szulfid érchintés. Kompozíciós elektronkép, Z 6 jelű minta.



18b. ábra. A 18a képnek megfelelő Co röntgenkép.



19a. ábra. (Ag)-szulfid érchintés az úrkúti feketepalában. Kompozíciós elektronkép, GR 8 jelű minta. A képen világos szemcse (Ag, S) tartalmú.



19b. ábra. A 19a képnek megfelelő Ag röntgenkép.

ÁSVÁNYOS ÖSSZETÉTEL

A III. akna Ny-i bányamező É-i rész és mélyszinti szelvény mintáinak ásványos összetételét szelvény szerinti megoszlásban a 8a-b. táblázatok foglalják össze.

A vizsgált képződményekben 21 féle ásvány fordult elő, amelyek ásványcsoportok és közettípusok szerinti megoszlása a 9a-b. táblázatokban látható. Az ásványok többsége szín-, illetve dia-epigenetikus eredetű, kivételt képez a valószínűleg törmelékes kvarc, rutil, és az agyagásványok egy része.

A főtelepben hatféle karbonátásványt azonosítottunk, ezek aránya a szelvényben állandónak mondható. A fő Mn ásvány és egyben a fő karbonátásvány a rodokrozit, illetve a II. telepben a sziderit mellett kalcit, manganokalcit, dolomit, ankerit alárendelten, csak nyomokban fordul elő. A rodokrozit típusos, jó kristályos ($<2\ \mu\text{m}$). A kalcit egyes esetekben jelentős Mn tartalmú (d érték eltolódás).

Agyagásvány összetétel szerint a minták mind minőségi, mind mennyiségi szempontból egyhangúak. Feltűnő a kaolinit teljes hiánya, illetve alárendelt volta.

Az agyagásványok között négy fő típust lehetett elkülöníteni, amelyek a következők:

1. 10\AA -ös filloszilikát (szericit-muszkovit és szeladonit jellegű összetevők),
2. 10\AA -ös filloszilikát duzzadó közberétegzettséggel,
3. szmektit (Fe-montmorillonit, nontronit),
4. klorit (GRASSELLY et al., 1985, 1990).

A főtelep közvetlen fekvő és fedő feketepalája inkább illit tartalmú, mellette szeladonit (KAEDING et al., 1983) és nagyobb mennyiségű szmektit (montmorillonit) fordul elő. A klorit és kaolinit megjelenése ritka. A fedőagyag a fekvőnél 3-4-szer több piritet tartalmaz. A fő összetevőként jelentkező kvarc rosszul kristályosodott.

A Mn karbonátos ércminták egy része makroszkóposan inhomogén, ezeket színek szerint szétválasztva vizsgáltuk. A színbeli eltérést és a nyomelemek eltérő mennyiségi eloszlását az egyes ásványfázisok mennyiségi arányának különbözősége okozza.

A főtelep szürke-barna, valamint zöld karbonátos Mn érc típusa eltérő sajátosságokat mutat. Míg a szürke-barna csoportra (GR 8, 10, 12, 14. minták) a 60s% körüli, de maximumként a 70-80s%-ot is elérő rodokrozit tartalom a jellemző, addig a zöld csoport (GR 9, 11, 13. minták) rodokrozit tartalma 40-50s%. Ezzel szemben, amíg a zöld csoportban jelentős, 20-30s% az agyagásvány tartalom, a szürke-barna típusú ércben az agyagásványok csak a kimutathatóság határán mutatkoznak. Ez az összetételbeli különbség a kémiai adatok alapján is jól nyomon követhető (5a-b, 6a-b táblázatok, 13. ábra). A zöld színű – jelentősebb agyagtartalmú képződménycsoport – nagyobb nyomelem tartalmú.

Az űrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész ásványos összetétele a röntgendiffraktometriás vizsgálatok alapján (GRASSELLY et al., 1985)

Minta Jele	Kőzettípus	Ásványos összetétel
GR 1	Vörösbarna márga, (középső lósz)	kvarc, rodokrozit, goethit, rutil, 10 Å-os filloszilikát; illit ~
GR 2	Sötétzürke, fekete radiolárids agyag	10 Å-os filloszilikát, szemkitt (montmorillonit), glaukonit, anatóz, rutil, klorit 7 (ny), gipsz, dolomit, pirit, kvarc, földspát 7 (ny), zeolit (ny), kloroptilolit, heulandit
GR 3 A	Zöld kőzettrész (fehér foltozások) uralkodóan	kvarc, 10 Å-os filloszilikát, (glaukonit-szeladonit), szemkitt, klorit, gipsz, rutil ?
GR 3 B	Szürke kőzettrész uralkodóan	rodokrozit, kvarc, pirit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit-szeladonit), kaolinit (ny), szemkitt (montmorillonit)
GR 4 A	Sötétzöld kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), goethit, rutil
GR 4 B	Szürke kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), kvarc, mangankalcit, klorit (ny)
GR 4 C	Világoszöld kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), kvarc, klorit (ny)
GR 5 A	Barna kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (illit ~), goethit, rutil
GR 5 B	A barna rétegek közötti zöldes-zürke és fekete kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), goethit (ny)
GR 6	Barna, finom- és durvasós karbonátos Mn érc	rodokrozit, goethit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), szemkitt (montmorillonit)
GR 7 A	Barna kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (illit), szemkitt, goethit, kvarc, kalcit (ny)
GR 7 B	Világoszürke kőzettrész	rodokrozit, kvarc, H_2O_2 , gipsz, 10 Å-os filloszilikát (ny)
GR 7 C	Világosbarna kőzettrész	rodokrozit, anatóz, pirit, gipsz, 10 Å-os filloszilikát (ny), szemkitt (ny), H_2O_2 (ny)
GR 7 D	Fekete kőzettrész	rodokrozit, szemkitt, 10 Å-os filloszilikát (ny), gipsz, pirit, anatóz, kvarc (ny), H_2O_2
GR 8 A	Szürke kőzettrész	rodokrozit, kalcit, gipsz (ny), 10 Å-os filloszilikát (ny)
GR 8 B	Barna kőzettrész	rodokrozit, pirit (legtöbb), anatóz, gipsz 10 Å-os filloszilikát (glaukonit), kvarc
GR 9	Zöld, durvasós karbonátos Mn érc	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit - szeladonit), heulandit (ny)
GR 10	Szürke karbonátos Mn érc	rodokrozit, szemkitt, pirit, glaukonit, anatóz
GR 11 A	Zöld kőzettrész	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit - szeladonit), goethit, kvarc (ny)
GR 11 B	Világosbarna betelepülések zöld kőzetben	rodokrozit, glaukonit - szeladonit, kaolinit (ny) +
GR 12	Szürke karbonátos érc	rodokrozit, pirit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit - szeladonit), zeolit (kloroptilolit (ny), klorit (ny))
GR 13	Zöld, durvasós karbonátos Mn érc	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit - szeladonit)
GR 14	Szürke karbonátos Mn érc	rodokrozit, 10 Å-os filloszilikát (glaukonit - szeladonit), pirit, szemkitt (ny)
GR 15	Radiolárids agyagmárga, a földközvetlen fedője	kvarc, pirit, 10 Å-os filloszilikát (illit, glaukonit - szeladonit) szemkitt, zeolit (kloroptilolit, heulandit 7, montmorillonit 7), szemkitt (montmorillonit), dolomit - arkerit, rutil, gipsz, kalcit (ny)
GR 16	Radiolárids agyagmárga (vastag padok)	kvarc, kalcit, pirit, szemkitt (montmorillonit), 10 Å-os filloszilikát (illit, glaukonit - szeladonit), dolomit, dezmin (stilolit 7), gipsz, klorit 7), rutil, anatóz
GR 17	Radiolárids agyagmárga	kvarc, kalcit, szemkitt (montmorillonit), H_2O_2 , pirit dolomit - arkerit, klorit, (kloroptilolit), gipsz, sziderit (ny), 10 Å-os filloszilikát (illit 7 rutil, klorit (ny))
GR 18	Radiolárids agyagmárga H_2CO_3 sóvókák	kvarc, kalcit, pirit, dolomit, gipsz, rutil, anatóz, zeolit (kloroptilolit), 10 Å-os filloszilikát (illit), szemkitt (montmorillonit)
GR 19	Mn karbonátos II. telep	sziderit, rodokrozit, kalcit, pirit, 10 Å-os filloszilikát
GR 20	Radiolárids agyagmárga	kvarc, kalcit, pirit, dolomit - arkerit, anatóz, 10 Å-os filloszilikát (ny)

Elmérés és értékelés: Tóth M. ; technikus Komoróczy D. (OKL)

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, mélyszínti szelvény ásványos összetétele a röntgendiffraktometriás vizsgálatok alapján (GRASSELLY et al., 1985)

Minta jele	Kőzettípus	Teljes kőzet ásványos összetétele
I.	Tűzköves, zöld, szürke és vörös gumós mészkő	kalcit, rodokrozit, kvarc, 10 R-ös filloszilikát duzzadó közberetegzéssel, szemkitt, klorit (ny)
II.	Szürke-zöld finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát (részben szeladonit 060 1.506) duzzadó közberetegzéssel, klorit, kvarc, goethit (ny)
III.	Barna-szürke finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, szemkitt, goethit, kvarc (ny), klorit (ny), kalcit, (magnés) aunit
IV.	Barna(-szürke) finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, goethit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, szemkitt, klorit (ny)
V.	Barna, finomsávos, szürke finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, szemkitt, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, klorit (ny), kvarc (ny)
VI.	Szürke-zöld, durvasávos karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát (d/060 = 1,507), szemkitt, kvarc (ny)
VII.	Zöld-szürke karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát rodokrozit, 10 R-ös szemkitt kevert szerkezet, goethit, kvarc, klorit (ny)
VIII.	Barna durvasávos karbonátos érc	rodokrozit, szemkitt, 10 R-ös duzzadó közberetegzéssel goethit
IX.	Fekete finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, szemkitt, goethit, mangánit (?), 10 R-ös filloszilikát (ny)
X.	Fekete, finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, goethit, mangánit, szemkitt
XI.	Barna-szürke finomsávos karbonátos érc	rodokrozit, szemkitt, mangankalcit, 10 R-ös filloszilikát, pirit, kalcit
XII.	Barna (zöld) durvasávos, karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát, szeladonit, szericit-muskovit, goethit
XIII.	Zöld durvasávos karbonátos érc	rodokrozit, 10 R-ös filloszilikát, szeladonit, szericit-muskovit, goethit
XIV.	Szürke, durvasávos karbonátos érc	manganokalcit, rodokrozit, kalcit, szemkitt, pirit
XV.	Radioláris agyagmárga	kvarc, kalcit, rodokrozit, klinoptilolit, pirit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, szemkitt, klorit (ny)
XVI.	Radioláris agyagmárga	kvarc, kalcit, pirit, klinoptilolit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, klorit (ny), szemkitt
XVII.	Radioláris agyagmárga	kvarc, kalcit, pirit, dolomit, heulandit-klinoptilolit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, szemkitt (ny), klorit (ny)
XVIII.	Radioláris agyagmárga	kvarc, pirit, kalcit, dolomit, rodokrozit, szemkitt 10 R-ös filloszilikát (ny), klorit (ny)
XIX.	Szürke-zöld durvasávos karbonátos érc	rodokrozit, kvarc, kalcit, pirit, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel, klorit (ny), szemkitt (ny)
XX.	Ammonitases mészmárga	kalcit, kvarc, 10 R-ös filloszilikát - duzzadó közberetegzéssel (illit-szemkitt kevert szerkezet), klorit (ny), szemkitt (ny), rutil
XXI.	Kövés pad	kvarc, goethit, 10 R-ös filloszilikát (szeladonit), kalcit

(Ism. és értékei: István M. (MTA OKL))

9a. táblázat
Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i részéből származó szelvény ásványos összetétele az ásványcsoportok és közettípusok szerint

Ásványcsoport	Fekü mészmárga	Mn-karbonátos érctelep Főtelep	II. telep	Radioláriás agyagmárga Feketepala
Szilikátok	Kvarc Illit	Kvarc Szeladonit-glau- mit Klorit Kaolinit Montmorillonit Zeolit	Kvarc Illit Montmorillonit Káliföldpát	Kvarc Illit Montmorillonit Klorit Szeladonit Zeolit Káliföldpát
Szulfidok		Pirit (ritka)	Pirit	Pirit Co-Ni-S, AgS, PbS (nyomokban)
Szulfátok		Gipsz	Gipsz	Gipsz
Oxidok	Goethit Rutil	Goethit Hematit (ritka) MnO ₂	Rutil	Rutil
Karbonátok	Rodokrozit Dolomit	Rodokrozit Manganokalcit (ritka) Kalcit (ritka)	Sziderit Rodokrozit Kalcit	Kalcit Sziderit Dolomit Ankerit

Elemző és értékelő: Tóth M. (GKL); technikus: Komoróczy O. (GKL)

Az úrkúti III. akna Ny-i bányamező, mélyszerinti minták ásványos összetétele az ásványcsoportok és közettípusok szerint

Ásványcsoport	Fekő mészmárga	Mn-karbonátos érctelep Főtelep	II. telep	Radioláris agyagmárga Feketepala
Szilikátok	Kvarc Klorit Szmektit	Kvarc Szeladonit-glau- konit Klorit Szmektit Szericit-musz- kovit	Kvarc Klorit Szmektit	Kvarc Szmektit Klorit Zeolit
Szulfidok		Pirit (ritka)	Pirit	Pirit
Oxidok	Goethit	Goethit Manganit (?)		
Karbonátok	Kalcit Rodokrozit	Rodokrozit Mn-kalcit (ritka)	Rodokrozit Kalcit	Kalcit Dolomit Rodokrozit

Elemző és értékelő: Ióth M. (GKL); technikus Komoróczy O. (GKL)

A kifejlődésre helyenként erőteljes kovásodás, tűzkölenccsék-, és rétegek megjelenése jellemző.

A járulékos ásványok közül a zeolit (klimoptilolit, heulandit, mordenit) elsősorban a feketepalára jellemző, de az ércben is kimutatható. A gipsz megjelenése valószínűleg helyi oxidációs hatás eredménye.

Az érc felhalmozódásának képződési feltételeire adhat további ismereteket ha az oxidok közül a goethit, hematit, manganit (MnO_2) szelvényyszerű megoszlását a pirittartalommal együtt vizsgáljuk (9a-b. táblázat). Goethit és egy esetben hematit kizárólag a karbonátos Mn érc mintákban mutatható ki. MnO_2 nyomokban az ércen kívül a feketepalában is megjelenik. A Mn ércben tehát a rodokrozit mellett a Fe^{3+} vegyértékű formában is jelen van, aminek az értelmezésére az összefoglaló fejezetben térek ki.

A pirit megoszlása a szelvényben összetettebb képet mutat. Mennyisége a feketepala mintákban a legnagyobb, lokálisan, ritkán a szürke érc típusban is megjelenik.

A Ny-i bányamező É-i részéből származó szelvényben felfelé haladva a zöld, kisebb rodokrozit és jelentős agyagásvány tartalmú sávok pirit mentesek, míg a szinte teljesen rodokrozitból álló szürke rétegek piritesek. A főtelep felül a radioláriás agyagmárga alatt pirites minta zárja. A II. telepben Fe^{3+} ásvány nem jelenik meg, azonban a pirit és sziderit jellemző.

TÖRMELÉKES- ÉS AUTIGÉN ÁSVÁNYSZEMCSÉK

A Mn karbonátos képződmény törmelékszemcsékben szegény. Az elektron-mikroszondás vizsgálatok során a közel 80 db mintában mindössze 150 körüli ásványszemcse fordult elő (10. táblázat), néhány ásványtípus, mint pl. foszforit, rutil, kvarc, dolomit, Fe-Co-szulfid, egyes mintákban tömeges megjelenésű. Az ásványszemcsék nagyobbik része az üledékképződéskor, vagy azután helyben képződött. Ezek a piriten kívül a következők: apatit, foszforit, ritkaföldfém(RFF)-tartalmú foszfát, Ce-apatit, Ce-Ti-K-foszfát, La(Ce)-foszfát, bastnásit, barit, goethit, hematit, sziderit, smithsonit, anatóz, Bi-okker?, fém-szulfidok.

A leggyakrabban megjelenő autigén ásvány a pirit, ami egyedi szemcsék, vagy hintések formájában változatos méretben és formagazdagsággal, elsősorban a radioláriás agyagmárgára jellemző.

A törmelékes eredetű ásványszemcsék (kb 50db) a következők: cirkon, (nem zónás), kvarc, monacit, rutil, magnetit (Cr, Ni), ilmenit.

A törmelékszemcsék száma csekély, méretük kicsi, megjelenésükben tendencia nem mutatkozik, ezért segítségükkel lehordási irányokra, illetve forrásközetre következtetni nem lehet.

10. táblázat

Az űrküti Mn karbonátos képződmény törmeléksejtségei

Az ásvány elektronmikroszkóppal kimutatható összetétele és a valószínűsíthető ásványfajlás	Méret (μm)	Minta	Összes db
Szulfidok			
Kalkopirit (Cu, Fe, S)	5	IV	1
Cu ₂ S	1	IX	2-3
Fe, Co, S	2-10	26, 27	sok
Zn, S	1	27	1
Szulfátok			
(Ba, S) barit	1-2	GR6, 15, XI, XII	6
Oxidok			
(Fe) goethit	10	GR6, 7, SZU6	14
(Fe) hematit	10-20	M28, UP6	3
(Ti) rutil	3-5	SZU21, 17A, 22P	sok
(Fe, Mn, >>Ti) magnetit (?)	8	SZU1	1
(Fe, Cr) krómspinnell, Cr-tart. magnetit(?)	16	SZU12	1
(Fe, Ni, Cr) Mn magnetit (?)	2-3	UH4, 1	2
(Ti > Fe) ilmenit	1-20	GR4, 10, 13, H5, A1, SZU21, I, XVIII	16
Fe (Ti)	5-30	XX, 26, 25	sok
(Bi) Bi okker (?)	2-8	SZU15	5
Szilikátok			
(Zr, Si) cirkon	1-20	GR1, 3, 4, 5, 18, SZU10, 22P, UP5, V, XII, XX,	25 17
(Si) kvarc (törmelékeny)	10-20	M1, I, VII, IX, XIX, XX	2, esetenként sok
Káliciföldpát	10	XVIII	2-3
Karbonátok			
(Ce, La) karbonát bastnäsit (?)	6	SZU16	1
(Fe) sziderit (RTG diff. igazolta)	5-15	GR19	1
Dolomit	10-30	Z5, 27, I, III, IV, VII, VIII, XI, XII, XIV	sok
(Zn) smithonit	30	SZU19	1
Foszfátok			
(Ca, P) apatit	10-60	SZU19, 21, 22, F IIIA, 15Z, III, IX, XVIII, M1, SZU25/A	10
(Ca, P) foszforit (rendkívül finomszeműsés halmazuk)	20-60	9/A, IV, XIII, XV	9, esetenként sok
Különböző ritkaföldfém tartalmú foszfátok (Ca, Ce, P) Ce-tart. apatit, a Ce a Ca-ot helyettesíti, aránya változó	2-5	SZU 10, 21, 22	6
(Ce, P) monacit	1-30	GR5, 14, 15, 18, SZU22, UP5	6
(Ce, Ti, K, Ca, P) Ce, Ti, K, Ca foszfát	2-10	GR8, 22, P2	5
(La, Ce, Ca, P) La (Ce) tartalmú apatit	5	GR15	1
(Ni, P) ?	30	M2A	1
Kloridok			
(K, Cl) szilvin ^m (másodlagos?)	1-100	SZU25A, 15Z, XII	3

^m A KCl, ill. NaCl előfordulást szárazon előkészített mintákban Grasselly Gyula, akadémikus a Miskolci Nemzeti Egyetem Fémipari tanszékén szintén meghatározta.

MIKROFOSSZÍLIÁK

Az elektron-mikroszondás vizsgálatok során mikrofossziliákat több ízben találtam. A vizsgált 80 mintából 26-ban sikerült mikrofosszília töredéket megfigyelni. Meghatározásukat J. BLAU (Giessen, szóbeli közlés, 1989) végezte el.

Az ősmaradványok, illetve biogén töredékek minőségi megoszlását a 11. táblázat foglalja össze.


11. táblázat

Az úrkúti karbonátos Mn érc mikrofossziliái

db

(?)	2	Meszes nannoplankton
	1	Ophthalmidium sp. (benthos)
	19	Echinida túske
	8	Crinoidea töredék
(?)	1	Schizosphaerella

Meghatározhatatlan

2		Sessilis mikroorganizmus
		Foraminifera
		„Féregjárat”

(Blau J. szóbeli közlés: 1989, Giessen)

Radiolária, vagy mészvázú nannoplankton általánosan elterjedt, Mn(Ca), Ca vagy Si(Fe) összetételű. Egyes mintákban a biogén törmelékanyag sávokban dúsul.

Összeségében megállapítható, hogy a Crinoidea, Echinoidea maradványok a leggyakoribbak (20a-d. ábra).

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS Mn ÉRC VITRINIT REFLEXIÓS MÉRÉSI EREDMÉNYEI

Néhány radioláriás agyagmárga minta (GR 2, 15, 16, 17, 18, 20) vitrinit reflexió értékeinek gyakorisági diagrammja a 21. ábrán látható (LANTAI, szóbeli közlés, 1988). Az Ro értéke nagyon kicsi – 0,341 körüli –, ami a feketepala szerves anyagának közettani szempontból éretlen állapotát igazolja, a szerves anyag fás barnaköszén átalakultsági fokú, ami koradiagenetikus érettségnek felel meg.



50 μm

20a. ábra. Kompozíciós elektronkép. GR 5 jelű minta. A Foraminifera váza Mn-nal átítatódott



50 μm

20b. ábra. Kompozíciós elektronkép. GR 16 jelű minta. Crinoidea maradvány piritkitöltéssel



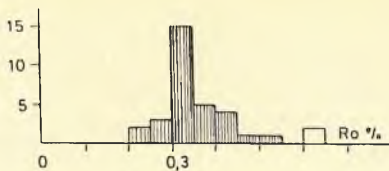
50 μm

20c. ábra. Kompozíciós elektronkép. GR 16 jelű minta. Mn-nal átítatott mikrofosszília



50 μm

20d. ábra. Kompozíciós elektronkép. GR 9 jelű minta. Echinodermata maradvány



Pontok száma : 31
 Átlagos Ro % : 0,341%
 Standard dev. : 0,43 %
 Csúcsosság : 0,355

27. ábra. Néhány úrkúti radioláriás agyagmárga minta vitrinit reflexió értékének gyakorisági diagramja (LANTAI, szóbeli közlés, 1988)

AZ ÚRKÚTI RADIOLÁRIÁS AGYAGMÁRGÁ (FEKETEPALA) SZERVESANYAG-TARTALMÁNAK NÉHÁNY SAJÁTOSSÁGA (Corg MEGHATÁROZÁS, ROCK-EVAL PIROLÍZIS ÉS GÁZKROMATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATOK)

Az elemzett agyagmárga minták szervesanyag-tartalmára vonatkozó mérési eredményeket a 12. táblázat foglalja össze, ami alapján látható, hogy a minták szerves anyagban dúsak. Ez a tény a szerves anyag jellemzését és a Mn ércesedésben betöltött szerepének vizsgálatát szükségessé teszi.

A szerves anyag nagy része reziduális (C_{res}), (87,4s%). A teljes közetben végzett Rock-Eval analízis szerint a pirolitikus szénhidrogén tartalom fektől fedőig határozottan növekszik (1,23-16,38 kg/t), (POLGÁRI et al., 1992). A bitumen és huminit tartalom azonban szintén jelentős. A bituminizációs koefficiens 0,031-0,072 között változik. A β koefficiens ($\beta = C_{bit}/C_{org}[\%]100$) 1,1-2,8 közötti érték, ami a bitumenek autochton természetéről tanúskodik. A bitumen extraktumok jelentős alkotói az aszfaltének (69,9-86,6s%). Az olaj frakció 9,5-31,2s%-os részesedésű, a kátrányok aránya 0,9-14,1s%. Az extraktumok IR-abszorpciós spektruma kerogének, polykondenzált aromás rendszerek jelenlétét mutatta ki. Más funkciós csoportok, CH alifás csoportok szintén jelen vannak (22, 23. ábra). A telített alifás szénhidrogéneket két maximum jellemzi, az első C_{17} - C_{18} , a második C_{21} - C_{22} szénatom számnál jelentkezik, a CP index 0,8-1,86 (24. ábra).

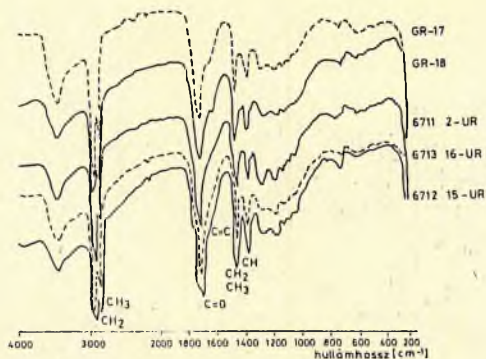
A genetikai potenciál (S_1+S_2) a pirolízis Rock-Eval vizsgálatok alapján 1,37-16,43 kg/t között változik, amiből 0,05-0,14 kg/t szabad, míg 1,23-16,38 kg/t pirolitikus szénhidrogén.

12. táblázat
Az úrkúti radioláriás agyagmárga szerves anyag tartalmának vizsgálati eredményei (POLGÁRI et al., 1992)

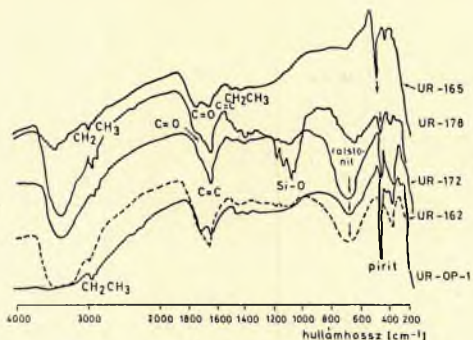
Minta jele	1. TOC %	2. C _{res} %	C _{bit} %	3. C _{hum} %	Pirolitikus szénhidrogén kg.t ⁻¹	IH T _{max} °C	CaCO ₃ %	$\beta (= \frac{C_{bit}}{TOC})$	OI	\overline{R}_0
GR-2	1,35	1,08	0,03	0,25	1,23	90	435	3,4	0,031	72
GR-15	2,98	2,79	0,05	0,13	6,69	245	425	1,4	0,052	24
GR-16	2,52	2,36	0,04	0,13	7,95	320	437	14,4	0,037	47
GR-17	4,26	3,08	0,07	0,19	8,78	270	434	13,2	0,072	29
GR-18	2,63	2,45	0,04	0,13	9,59	360	428	25,9	0,041	38
GR-20	3,88	3,66	0,05	0,17	16,38	390	439	21,2	0,051	32
UR-OP-1	5,65	5,48	0,06	0,11	n.a.	490	425	1,2	0,011	-
UR-162	2,63	2,39	0,02	0,23	-	211	423	34,5	0,008	-
UR-165	4,56	4,32	0,06	0,19	-	113	428	21,0	0,013	-
UR-172	3,09	2,85	0,04	0,20	-	289	429	20,2	0,013	-
UR-176	3,35	3,16	0,05	0,14	-	230	429	24,6	0,015	-

Elemzők: Molnár B. és Surova É ; Bratislava, Dionyz Stúr.

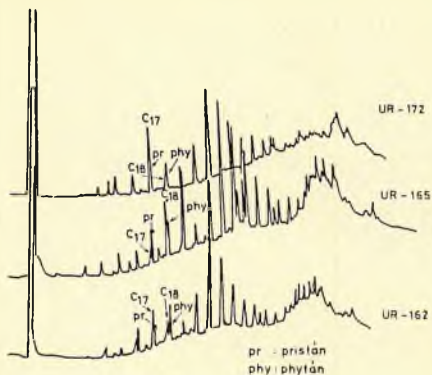
1. LECO 2 C_{res} = TOC - (C_{hum} + C_{bit}) 3 C_{hum} = humuszsav C-tartalma teljes közet extraktumban
NaOH-dal meghatározva



22. ábra. Űrkúti radioláris agyagmárga bitumen extraktumának IR abszorpciós spektruma (POLGÁRI, 1991)

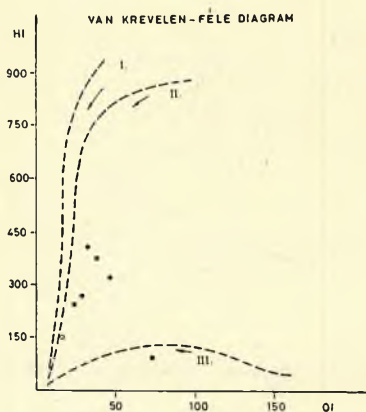


23. ábra. Űrkúti radioláris agyagmárga kerogénjének IR abszorpciós spektruma (POLGÁRI et al., 1992)



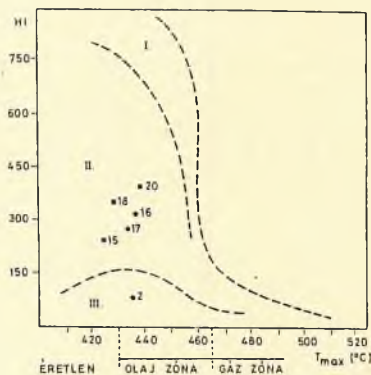
24. ábra. Úrkúti radioláriás agyagmárgából származó bitumen olaj frakciójának gázkromatogramja (POLGÁRI, et al., 1992)

A szerves anyag egy minta (GR 2) kivételével a pirolízis H/C és O/C indexek (25. ábra), valamint a H/C és T_{\max} összefüggései alapján (26. ábra) a II. típusú kerogén mezőbe esik. A kivétel a GR 2 jelű, a főtelep fekéjéből származó minta III. kerogén típusú (ESPITALIÉ et al., 1977).



25. ábra. Az úrkúti radioláriás agyagmárga kerogénjének H/C és O/C összefüggései (ESPITALIÉ et al., 1977)

Az IR és Rock-Eval vizsgálatok eredményei szerint a karbonátos Mn ércet magába záró radioláriás agyagmárga (feketepala) szerves anyaga tengeri és kontinentális szerves maradványokból származik, amelyek bakteriális és/vagy algás környezetben ülepedtek le és fejlődtek, és kontinentális humuszanyagok hatása befolyásolta őket. A szerves anyag átalakulása redukáló környezetben zajlott le. A bitumen reziduális típusa, a II. és III. típusú kerogének jelenléte és a phytan/pristan arány (0,77-1,01) a szerves anyag fejlődése folyamán anoxikus feltételeket valószínűsít, és a diagenetikus átalakulás során viszonylag nagyfokú érettséget (diagenézis-katagenézis) mutat.



26. ábra. Az úrkúti radioláriás agyagmárga kerogénjének H/C és T_{max} összefüggései (POLGÁRI et al., 1992)

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS Mn ÉRC STABIL C ÉS O IZOTÓPOS VIZSGÁLATI EREDMÉNYEI

Az oxigénszegény tengeri környezetek és a bennük felhalmozódó üledékek geokémiai és gazdasági szempontból különös jelentőségűek. A stabil izotópos elemzés hasznos eszköz a karbonát- és szerves anyag diagenézisnek, valamint a pórsvíznek a betemetődés során történő változásai kutatásában. Az úrkúti karbonátos Mn érc stabil C és O izotópos vizsgálatára annak reményében került sor, hogy a Mn eredetére, a Mn dúsulási mechanizmusára, és a rendszer képződési hőmérsékletére további ismereteket kapunk.

Minták

Stabil C és O izotópos vizsgálatok az úrkúti III. akna Ny-i bányamező É-i rész 19, valamint a mélyszínti szelvény 15 mintájából készültek.

A stabil izotópos vizsgálatok eredményeit és a minták Mn tartalmát a 13., a minták fő ásványos összetételét a 14. táblázat tartalmazza (POLGÁRI et al., 1991).

13. táblázat

Az úrkúti karbonátos Mn érc stabil C és O izotópos eredményei és a minták Mn tartalma (POLGÁRI et al., 1991)

Mintasza	$\delta^{13}\text{C}$ PDB	Std. dev.	$\delta^{18}\text{O}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ SNO _W *	Std. dev.	Mn %
III. akna Ny-i bányamező É-i rész						
1.	-14,18	0,009	-5,84	24,84	0,007	7,8
2.	-1,24	0,079	-0,76	30,08	0,119	0,7
4.	-8,78	0,006	+0,14	31,00	0,016	17,4
5.	-14,05	0,018	-0,30	31,17	0,057	27,2
6.	-20,22	0,013	+0,32	31,19	0,025	22,9
7.	-18,47	0,006	+0,70	31,58	0,007	21,7
8.	-30,78	0,011	-0,62	30,22	0,017	36,8
9.	-11,41	0,012	-0,52	30,32	0,015	27,2
10.	-17,90	0,011	-0,49	30,35	0,018	35,4
12.	-21,97	0,014	-0,22	31,09	0,013	31,9
13.	-13,02	0,016	-0,96	29,87	0,020	18,6
14.	n.m.					
15.	n.m.					
16.	-2,69	0,020	-2,34	28,45	0,036	0,9
17.	-2,81	0,037	-3,99	26,75	0,061	2,8
18.	-5,12	0,025	-2,96	27,81	0,028	7,3
19.	-11,08	0,028	-1,20	29,62	0,064	18,1
20.	-2,99	0,039	-3,59	27,16	0,081	1,8

III. akna Ny-i bányamező mélyszínt

II.	-7,32	+1,60	32,51	24,7
III.	-15,61	+0,37	31,24	18,3
IV.	-12,13	+0,75	31,63	16,6
V.	-9,10	+1,61	32,52	28,2
VI.	-7,30	+1,45	32,35	29,6
VII.	-7,50	+0,86	31,75	24,0
VIII.	-17,19	+0,77	31,65	15,7
IX.	-15,93	+0,87	31,76	21,6
X.	-17,76	+1,08	31,97	27,9
XI.	-14,38	+1,12	32,01	28,9
XII.	-16,68	+1,11	32,00	19,2
XIII.	-17,98	+1,23	32,13	18,0
XIV.	-10,27	-0,56	30,28	17,6
XVIII.	-7,69	-0,90	29,93	5,1
XIX.	-10,15	+0,36	31,23	10,5

$$\delta^{18}\text{O SNO}_2 (\text{‰}) = 1,03086 \delta^{18}\text{O PDB} (\text{‰}) + 30,86$$

n.m. = nincs mérés

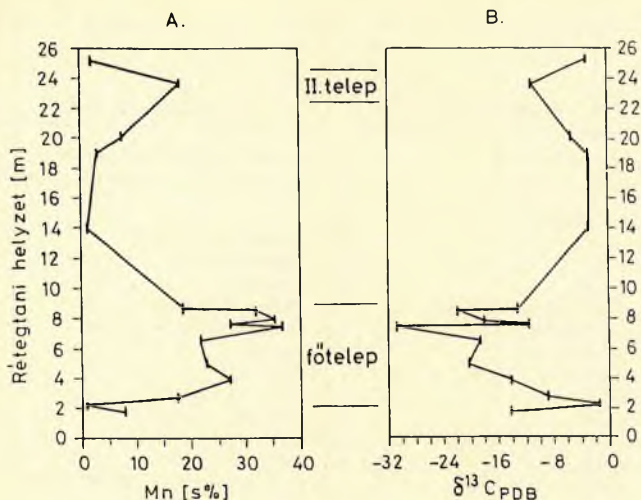
A stabil izotópos vizsgálatokra szánt úrkúti karbonátos Mn érc minták fő ásványos összetétele

Hinta száma	III. akna Ny-1 bányamező, É-1 rész		III. akna Ny-1 bányamező, mélyszint
1.	Kalcit > rodokrozit > kvarc	I.	Illit > kvarc > dolomit > rodokrozit (?)
2.	Rodokrozit	II.	Illit > kvarc > pirit > dolomit > gipsz > káliföldpát
4.	Rodokrozit > goethit	III.	-
5.	Rodokrozit > goethit	IV.	Rodokrozit > illit > kvarc
6.	Rodokrozit	V.	Rodokrozit > illit
7.	Rodokrozit	VI.	Rodokrozit
8.	Rodokrozit > illit/csillám > kvarc	VII.	Rodokrozit > goethit (?)
9.	Rodokrozit > goethit	VIII.	Rodokrozit > kalcit (?)
10.	Rodokrozit > goethit	IX.	Rodokrozit
11.	Rodokrozit > goethit	X.	Rodokrozit
12.	Rodokrozit	XI.	-
13.	Rodokrozit	XII.	Rodokrozit
14.	Rodokrozit > illit/csillám > kvarc	XIII.	Rodokrozit
15.	Rodokrozit > kalcit	XIV.	Rodokrozit > illit (?)
16.	Kalcit > kvarc > pirit > dolomit	XV.	Kvarc > illit > pirit > káliföldpát > plagio- klász
17.	Kvarc > kalcit > pirit	XVI.	Kvarc > pirit > illit > kalcit > dolomit > plagioklász > gipsz
18.	Kvarc > kalcit > pirit > dolomit	XVII.	Kvarc > pirit > kalcit > illit > dolomit > k.földpát
19.	Rodokrozit > kvarc > kalcit > dolomit > pirit	XVIII.	Kvarc > illit > kalcit > rodokrozit > pirit gipsz (?) > káliföldpát
20.	Rodokrozit > kvarc > kalcit > pirit	XIX.	Rodokrozit > sziderit > káliföldpát
21.	Kalcit > kvarc	XX.	Pirit > kvarc > kalcit > illit > klorit > dolomit
	Elemző: J.R. Hein U.S.G.S.		Elemző: P.M. Okita U.S.G.S.

C izotópos eredmények

A III. akna Ny-i bányamező É-i rész Mn tartalmú és Mn mentes karbonátos mintáinak $\delta^{13}\text{C}$ értékei $-1,2$ és $-30,8\text{‰}$ PDB között változnak (13. táblázat). A mélyszinti minták csak Mn tartalmú karbonátokat képviseltek és $\delta^{13}\text{C}$ értékeik $-7,3$ és $-17,98\text{‰}$ PDB tartományba estek.

A Ny-i bányamező É-i rész és mélyszinti szelvénye esetében a $\delta^{13}\text{C}$ legnegatívabb értékei a Mn ércesedés szintjeivel esnek egybe (27. ábra; POLGÁRI et al., 1991). A $\delta^{13}\text{C}$ értékek a főtelepben és a II. telepben a legnegatívabbak. A teljes közet minták Mn tartalma $0,7\text{--}36,8\text{‰}$. A Mn tartalom és a $\delta^{13}\text{C}$ értékek között mérsékelt inverz lineáris korreláció áll fenn ($r_0 = -0,648$, 31 db minta; $r_{0\text{É-i rész}} = -0,7$, $r_{0\text{mélyszint}} = -0,46$), (28. ábra). Meg kell azonban jegyezni, hogy a meghatározások nem homogénizált mintákból történtek. Továbbá az izotópos adatok, a Mn koncent-



27. ábra. A stabil C izotópos adatok szelvény szerinti változása az úrkúti III. akna mintáiban (POLGÁRI et al., 1991)

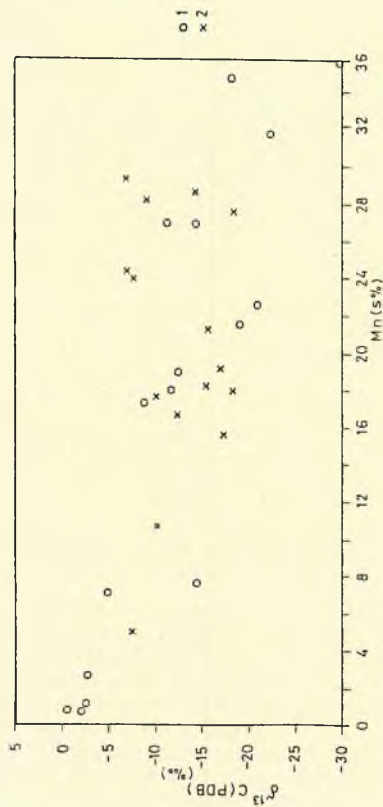
ráció és a teljes szerves anyag tartalom (TOC) összefüggései jó korrelációt mutatnak, ami exponenciális (29. ábra, POLGÁRI et al., 1991). Ahogy a $\delta^{13}\text{C}$ értékek egyre negatívabbá válnak, a TOC tartalom egy közel állandó 0,5s% körüli értékre csökken. Hasonlóan, ahogy a Mn tartalom növekszik, a TOC 0,5s% körüli értékre csökken. Ennek a tendenciának meredek, hirtelen, váratlan törése durván 10s% Mn tartalomnál jelentkezik. E tendencia geometriájának egyéb sajátosságai nem ismertek, azonban ezeknek a tendenciáknak a hasonló változása arra utal, hogy a Mn karbonát képződés és a könnyű izotópos összetétel kialakulása a szerves anyag mennyiségének csökkenésével összekapcsolódott.

A radioláriás agyagmárga kalcitjának $\delta^{13}\text{C}$ értékei $0^\circ/\infty$ PDB körüliek.

O izotópos eredmények

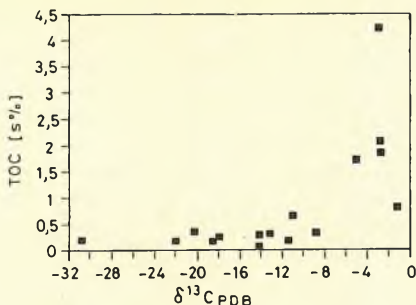
A $\delta^{18}\text{O}$ PDB értékek $-5,84 - +1,61^\circ/\infty$ között változnak (13. táblázat).

Az O izotópos értékek a földtani szelvény függvényében nem mutatnak értékelhető összefüggést. Az O izotóp arányok és a Mn-tartalom összefüggését az 30. ábra mutatja. Az O izotóp aránya a Mn tartalomtól független,

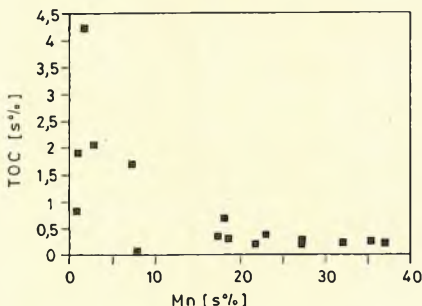


28. ábra. Az úrkúti karbonátos Mn-érc $\delta^{13}\text{C}$ adatai a Mn tartalom függvényében. 1. Ny-i bányamező É-1 rész; 2. mélysztint

A.



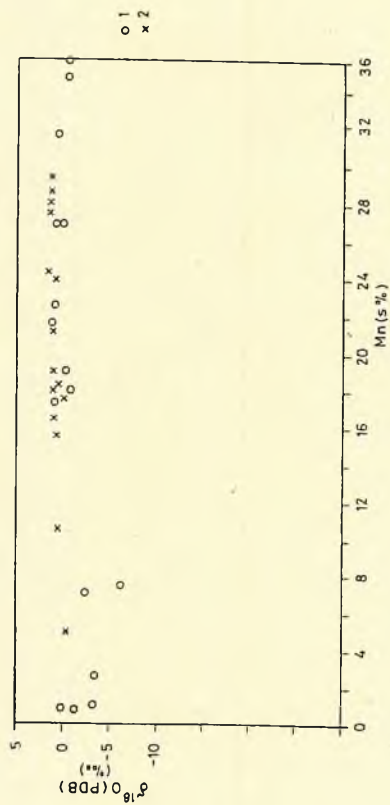
B.



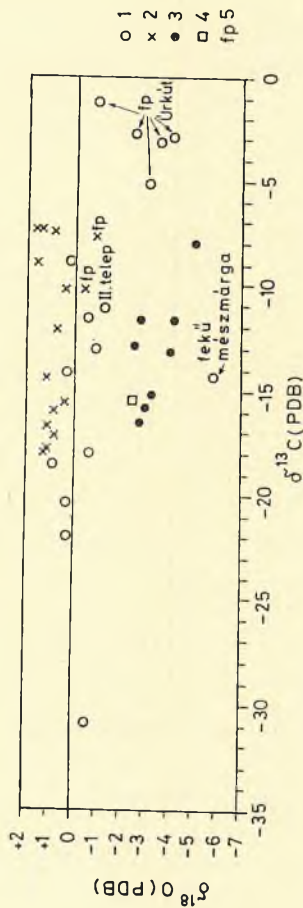
29. ábra. A Mn, TOC tartalom és $\delta^{13}\text{C}$ értékek összefüggései az úrkúti karbonátos Mn ércben (POLGÁRI et al., 1991)

az ércminták esetében közel állandó. Ennél a feketepala minták és a fekü mészmárga $\delta^{18}\text{O}$ PDB értékei kisebbek, ez utóbbiak esetében azonban az elemzés nem rodokrozitból, hanem kalcitból történt. A $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) értékeit a $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) függvényében vizsgálva ez az eltérés még szembetűnőbb (31. ábra). A különbség tehát nem feltétlenül jelent hőmérséklet különbséget. A kalcitból és Mn tartalmú karbonátból mért $\delta^{18}\text{O}$ értékek közötti különbség megegyezik a Mn karbonátban a várt ^{18}O dúsulással, amelyet ásvány-víz frakcionációra SHARMA-CLAYTON (1965) határozott meg. Bár kísérleteiket nagy hőmérsékleten végezték, a viszonylagos viselkedés valószínűleg kisebb hőmérsékletre is alkalmazható.

Az O és C izotóp arányokat a Mn tartalom függvényében ábrázolva (28, 30, 31. ábra) jól látható, hogy a nagyobb Mn tartalmú minták $\delta^{13}\text{C}$ értéke negatívabb, és a változatos $\delta^{13}\text{C}$ értékekhez közel állandó $\delta^{18}\text{O}$ értékek tartoznak.



30. ábra. Az úrkúti karbonátos Mn-érc $\delta^{18}\text{O}$ értékei a Mn tartalom függvényében. 1. Ny-i bányamező É-i rész; 2. mélyszint



31. ábra. Az úrkúti, molangói (Mexikó), moandai (Gabon) karbonátos Mn ércek $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) és $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) összefüggései (POLGÁRI et al., 1991). 1. Ürkút III. akna Ny-i bányamező É-i rész; 2. Ürkút III. akna mélyszint; 3. Molango-Mexikó (OKITA, 1987); 4. Moanda-Gabon (HEIN et al., 1989); 5. feketepala

Az izotópos eredmények értékelése a kémiai és ásványos összetétel, valamint a szöveti sajátosságok alapján

A rétegzett üledékes Mn karbonát ércek C izotóp adatai a Mn tartalmú és Mn mentes ásványokban azt mutatják, hogy a Mn ásványosodás a C_{org} Mn^{4+} redukcióval létrejövő lebontódása során oxigénszegény feltételek mellett jöhetett létre.

A C forrása karbonátokban többféle lehet, nevezetesen a tengervíz bikarbonátja, az üledékben lévő C_{org} diagenetikus lebontódásából származó bikarbonát, az elsődleges tengeri karbonátokból történő kioldódás, az anaerób metán oxidáció, és a felsorolt források és folyamatok kombinációi.

A C izotóp összetételben a legfontosabb különbség az, hogy a tengervízi és a primer tengeri karbonátok $\delta^{13}C$ PDB értékei $0^\circ/\infty$ ($\pm 2^\circ/\infty$) körüliek, míg a C_{org} -ból származó C könnyebb, -20 – $-30^\circ/\infty$ (HUDSON, 1977; BERGER-VINCENT, 1986). Tisztán C_{org} eredetű C zárt pórusvíz rendszerben jelenhet meg. Anaerób metán oxidáció során pozitív $\delta^{13}C$ PDB értékek jellemzőek. A tengeri környezetben kicsapódó karbonátok C izotóp arányai a résztvevő C források keveredésének arányában 0 – $-30^\circ/\infty$ között változhatnak (COLEMAN, 1985), pl. $-15^\circ/\infty$ a C_{org} -ból származó és tengeri eredetű C 1:1 arányú keveredését mutatja. A C_{org} oxidációját és egyben izotóposan könnyű C forrását üledékes környezetben nitrát redukció (NR), Mn^{4+} redukció (MnR), Fe^{3+} redukció (FeR), SO_4^{2-} redukció (SR) és decarboxiláció (D) okozhatja (HUDSON, 1977; IRWIN et al., 1977). Az e folyamatokban képződött karbonátok nyomelem tartalma különböző.

A Mn tartalom és a C izotóp arányok közötti inverz lineáris korreláció, ami Úrkúton is jellemző, egymáshoz csatolt, Mn-oxihidroxid redukcióval összefüggésben lezajló szerves anyag oxidációnak tulajdonítható (OKITA, 1987; OKITA-SHANKS, 1988). A TOC erőteljes lecsökkenése a nagy Mn tartalom és negatív $\delta^{13}C$ értékek környezetében, a szerves anyag Mn ásványosodási folyamatban betöltött szerepét szintén megerősíti. Az érczóna C izotóp összetétele Úrkúton jelentősen könnyebb, mint az elsődleges tengeri, de nehezebb, mint a tisztán szerves eredetű karbonátoké. Ez az izotópszététel szulfát redukció, vagy a különböző C források változatos arányú keveredésének lehet az eredménye. Általánosan elfogadott, hogy a szulfát redukció $-15^\circ/\infty$ $\delta^{13}C$ PDB körüli karbonátásványok kicsapódását eredményezi (COLEMAN-RAISWELL, 1981), azonban ez nem áll összhangban az úrkúti érczónákban tapasztalható pirithiánnal.

Bár Úrkút területéről nem áll rendelkezésre szerves anyagon mért C izotópos adat, a jura üledék szerves anyaga $-32^\circ/\infty$ PDB könnyűségű is lehet (BERGER-VINCENT, 1986; JENKYN-CLAYTON, 1986). Ily módon a legvalószínűbb magyarázat az úrkúti izotóposan legkönnyebb C értékekre az, hogy a szerves anyag oxidációja során felszabaduló CO_2 , $0^\circ/\infty$ -es (azaz tengervízből származó) C forrással nem nagyon keveredett. A $\delta^{13}C$ értékek széles határok közötti változása (13. táblázat) azonban arra

utal, hogy a diagenezis során a feltehetően 0‰ $\delta^{13}\text{C}$ összetételű normál tengervízzel, vagy pórúsvízzel változtatás arányú keveredés történt. A keveredési arány a legnegatívabb értékek esetében volt a legkisebb, ekkor Úrkúton 0‰ -es normál tengervízi hozzájárulás valószínűleg nem volt, ami a Mn karbonát kicsapódásakor zártrendszeri feltételeket tükrözhet (POLGÁRI et al., 1991). Nincs ok azonban feltételezni, hogy az úrkúti medencében a tengervízben a bikarbonát hiányzott volna, hiszen az ércesedés környezetében a karbonátos képződmények általánosak. Ily módon a negatív $\delta^{13}\text{C}$ értékek az ércképző oldat (pórúsvíz) és a tengervízből származó bikarbonát ionok keveredésének korlátozottságára, hiányára utalnak.

Ezzel szemben az úrkúti nem érces zónából származó kalcit minták $\delta^{13}\text{C}$ értéke 0‰ körüli, a normál tengervízre jellemző. Ez az érték egybehangzó a jura tenger összetételével. VEIZER–HOEFS (1976) arra az eredményre jutott, hogy a karbonátok C izotópos összetételében jelentős változás a késői mezozoikumban nem következett be. A teljesség kedvéért azonban érdemes megjegyezni, hogy a jurában az oxidatív környezetben képződött karbonátokban a nehézipotópos C értékek felé kismértékű eltolódás figyelhető meg ($+3\text{‰}$ PDB). Ezt a pozitív anomáliát, amely például a geressei jurában is kimutatható, JENKYN–CLAYTON (1986) is megerősítették. A pozitív anomáliát e szerzők azzal magyarázzák, hogy a könnyű, szerves C frakció jelentős mennyiségű felhalmozódása az üledékben időszakosan az óceánok ^{13}C -ben történő viszonylagos dúsulásához vezetett.

A radioláriás agyagmárga ülepedése idején esetenként oxigénszegény, vagy oxigénmentes feltételek uralkodtak (szabad H_2S az üledék feletti vízoszlopban), amit a közszerkezet vékonyrétegzett, laminált volta, a benthos fauna teljes hiánya is alátámaszt. A Fe és S^{2-} tartalom kapcsolata arra utal, hogy a szingenetikus pirítképződést a reakcióképes, rendelkezésre álló Fe, nem pedig szulfát redukció során termelődő S^{2-} mennyisége határozta meg. Az üledékképződés, illetve a korai diagenezis során a radioláriás agyagmárgában a karbonát (kalcit) kicsapódása főként tengeri HCO_3^- forrásból történhetett, vagy részben törmelékes eredetű ($\delta^{13}\text{C}$ értékek 0‰ PDB körüliek).

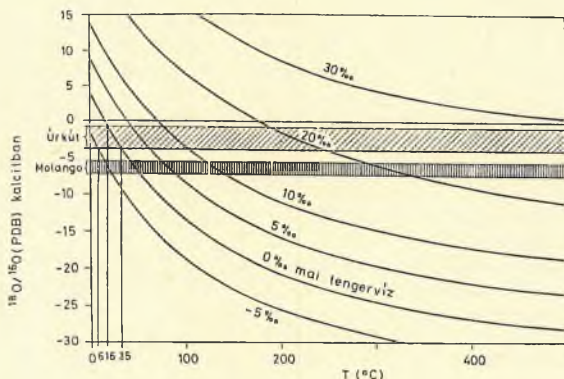
A kicsapódás mélységére az O izotópos adatok adhatnának ismereteket, azonban esetünkben a kapott $\delta^{18}\text{O}$ adatok ebből a szempontból nem értékelhetők, ugyanis a rodokrozit kicsapódása során az oxigén hőmérséklet-frakcionációs viselkedése nem ismert.

A karbonátásványok O izotópos összetétele a víz (oldat) izotópos összetételétől és a kicsapódás hőmérsékletétől függ. Az oldat és szilárd fázis közötti hőmérsékletfüggő frakcionáció széleskörű kutatás tárgya, azonban elsősorban kalcit és dolomit esetében ismert (O'NEIL et al., 1969; SHARMA–CLAYTON, 1965). A Mn karbonát O izotópos összetételének hőmérséklet függését kis hőmérsékleten nem vizsgálták, bár az izotópos összetétel viszonylagos változásai várhatóan a kalcithoz hasonlóak. Ez alapján magasabb hőmérsékleten a karbonát $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ aránya a víz adott ^{18}O tartalma mellett könnyebbé válik. A betemetődés során a diagenetikus

karbonátok $\delta^{18}\text{O}$ értéke egyre negatívabbá válik, tükrözve a mélységgel növekvő hőmérsékletet (OKITA et al., 1988). Végző soron az izotópos összetétel későbbi változásait a nagy mélységekben képződött, vagy metamorf oldatokkal való kölcsönhatás okozhatja.

Úrkút esetében az elemzett karbonátok O izotóp aránya egységesen könnyű, de kissé nehezebb, mint ami a tengeri kicsapódások esetében a jurában jellemző (0 – $-5^\circ/\infty$ PDB; VEIZER–HOEFS, 1976), de a korai diagenetikus termékekéhez hasonló. Az O izotóp arány változás a terciernél idősebb óceánok esetében nem nagyon ismert, bár a vizsgálatok szerint a mészkövek és tüzkövek $\delta^{18}\text{O}$ összetétele a csökkenő geológiai korral nő (VEIZER–HOEFS, 1976; KNAUTH–EPSTEIN, 1976; PERRY, 1967; stb.).

Az úrkúti telep kalcitjának adatait használva (feketepala, fekü mészmárga) a kicsapódás kis hőmérsékleten történt ($T^\circ\text{C} < 10^\circ\text{C}$), ha feltételezzük, hogy a jura tenger O izotópos összetétele $-5^\circ/\infty$ PDB volt (32. ábra).



32. ábra. $\delta^{18}\text{O}$ értékek a hőmérséklet függvényében kalcitban (különböző eredetű vizek (SMOW) esetén), Úrkút és Molango (Mexikó) példáján (OKITA, 1987)

Azonban, ha a tengervíz $0^\circ/\infty$ PDB volt, és a kalcit O izotóp összetétele utólag nem változott, akkor a kicsapódás hőmérséklete 20 – 40°C lehetett. Úrkúton metamorf hatás nem következett be, és a szerves anyag éretlen állapota alapján (vitrit reflexió) utólagos hőhatás sem valószínű. Ha feltételezzük, hogy a későbbiekben kicserélődés nem történt, és ha további feltételezés szerint a Mn ércesedés a maihoz hasonlóan következett be, akkor a Mn telep kis hőmérsékletű képződése valószínűsíthető. Ez a hőmérséklet a tengervízből történő kicsapódáshoz túl nagy (bár a jura óceán

melegvízi volt), de a hidrotermális, vagy nagy mélységű betemetődés során történő helyettesítést, mint a Mn érc eredetét kizárja, ugyanakkor a diagenetikus képződéssel összhangban van. A MnCO_3 $\delta^{18}\text{O}$ tartalma nagyobb (nehezebb), mint a főként kalcitból mért adatok (feketepala), amit a rodokrozit és kalcit eltérő frakcionációs faktora okozhat.

Az úrkúti, a Mexikóban lévő molangói (OKITA et al., 1988), a kínai Taojiang környéki (OKITA-SHANKS, 1988) és a gaboni moandai (HEIN et al., 1989) tengeri üledékes Mn karbonát telepek együttes értékelése hasonló eredményekre vezetett, a geokémiai, ásványtani és izotópos sajátosságok sok hasonlóságot mutatnak. Valamennyi telepre jellemző a majdnem monomineralikus, rodokrozitból álló érczónák megjelenése, a finom szemcseméret, a pirit, a fauna és flóra hiánya, illetve lecsökkenése az ércszintekben, valamint a Mn tartalom korrelációja mind a negatív $\delta^{13}\text{C}$, mind a TOC értékekkel.

Az átlagos $\delta^{13}\text{C}$ érték a rodokrozit érc zónában az egyes telepek esetében igen hasonló, a molangói telepben $-15^\circ/\text{‰}$, Úrkúton $-14,5^\circ/\text{‰}$ a moandai telepben $-15,4^\circ/\text{‰}$. A $\delta^{18}\text{O}$ PDB értékek a molangói mezozoos előfordulás és a proterozoos moandai telep esetében kissé eltérőek, kisebbek (könnyebbek) (31. ábra). Az O izotóp értékek alapján a három előfordulás közül a legkisebb hőmérsékletű az úrkúti. Molango esetében gyenge metamorf hatás érvényesült, ami kisebb hőmérséklet emelkedést okozhatott.

Az előzőekben említett szerzők a C izotóp adatokat úgy értelmezték, mint annak bizonyítékát, hogy a Mn karbonát olyan karbonát tartalékból csapódott ki, ami ^{12}C -ben csökkent karbonát hozzájárulással erősen frakcionálódott. Ennek az összetevőnek a legvalószínűbb forrása a szerves anyag bomlása lehetett.

Az úrkúti telep $\delta^{13}\text{C}$ értékei megegyeznek az említett külföldi, üledékes Mn karbonát telepekben tapasztaltakkal. A $\delta^{13}\text{C}$, a Mn tartalom és a TOC kapcsolata megegyezik azzal az elképzeléssel, amely szerint a Mn karbonát képződése a szerves anyag oxidációjával kapcsolatos.

Az Északi Mészők Alpokban található Strubberg Formáció Mn-os palája 5%-nál nagyobb MnO tartalmú, maximálisan 15-20s% MnO-t tartalmaz (BERAN et al., 1983). A Mn anchizónás metamorf hatást szenvedett iszapkőben karbonátfázisban jelenik meg. Ez a képződmény korát (jura) és megjelenését tekintve az úrkúti telephez hasonló, és egyben a legközelebbi előfordulás. Sajnos a képződményből stabil C és O izotópos vizsgálat nem készült, így ebből a szempontból sem az úrkúti, sem a többi előbb részletezett teleppel nem hasonlítható össze. Ez annál inkább fontos lenne, mert genetikai szempontból újabb adatokkal szolgálna. FAUPL és BERAN, (1983) szerint eredetileg C_{org} -dús radioláriás és szivacsstűs iszap halmozódott fel, majd a kovavázak kioldódtak. A redukáló, nagy alkáli tartalmú környezetben kollomorf szövetű, elsődleges MnCO_3 képződött. A következő diagenetikus lépcsőben a kezdeti karbonátfázis ismételt kioldási és kicsapódási folyamatokon esett át (diagenetikus Ca-dús rodokrozit,

kutnavorit, Mn-dús kalcit). Feltételezhető, hogy a Mn forrása alkalmoszerű tenger alatti vulkáni-hidrotermális hatás lehetett.

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS Mn ÉRC KÉPZŐDÉSÉNEK ÜLEPEDÉSI, DIAGENETIKUS FELTÉTELEI, A Mn FORRÁSA

Az úrkúti karbonátos Mn telep előző fejezetekben részletezett közettani, ásványtani, kémiai és izotópos összetétele a telep képződése során a következő eseménysorozatra utal.

Ülepedési környezet

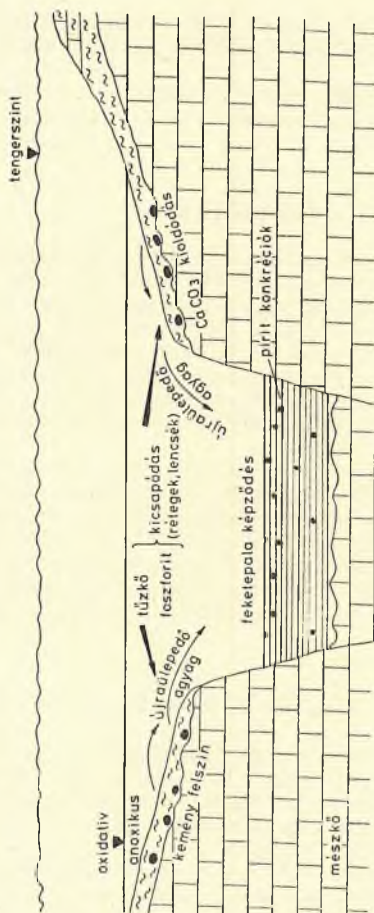
Rétegtani és közettani sajátosságok alapján az üledékfelhalmozódás árkosodó, riftesedő kontinentális karbonát platformon történt. A terület a Tethys egyik medencéjét képezte, ahol szerves anyagban dús üledék halmozódott fel. A felszíni vizeket erőteljes biológiai produktivitás jellemezte, ugyanakkor a fenékvíz a kialakuló vízrétegződés miatt oxigénszegény (esetenként oxigénmentes, anoxikus) lehetett, amit a laminált, C_{org} -dús márga felhalmozódása is alátámaszt (benthos fauna hiánya). A Mn az oxidációs/redukciós határzónában Mn-oxihidroxidként dúsulhatott (33. ábra).

Az úrkúti terület a nyílt tengertől tenger alatti küszöbvel elzárt peremi medence lehetett, ahol a függőleges tengeráramlások hiánya vízrétegződést, és az aljzaton esetenként oxigénszegény/mentes anoxikus feltételeket teremtett. Korát tekintve a képződmény (Falciferum Zóna) egybeesik a toarci anoxikus állapot kialakulásával, ami a helyi áramlási viszonyokat és oxigénszegény környezetet befolyásolhatta. Az oxigénszegény vízrétegek a Mn oldatbeli koncentrációjához, illetve szállítódásához kedvező feltételeket nyújtottak.

A Mn dúsulási mechanizmusa

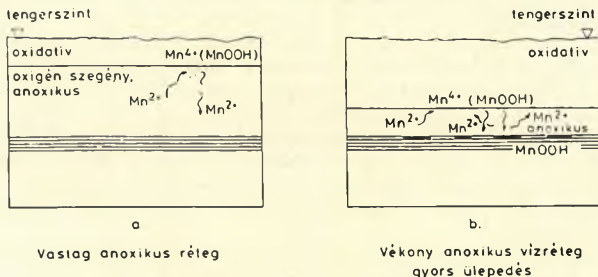
Az úrkúti medencében kialakuló oxigénszegény tengervíz Mn^{2+} ionokban dúsult, és ezzel egyidőben a Mn a Fe-től pirit képződése mellett elkülönült. Az elkülönülés részben már a szállítódás során bekövetkezhetett. Az oxigénszegény tengervíz tehát, mint a Mn^{2+} szállító és dúsító közege, ércképző oldatként szerepelt.

A Mn és Fe térbeli elkülönülése nem volt teljes. Ennek eredményeképpen a Mn dús ércrétegek és a sötét, pirites, C_{org} -dús laminált radioláriás agyagmárga "torta" szerkezetet alkot. Úgy tűnik, hogy az oxigénszegény vízréteg megvastagodása idején a későbbiekben vékonyréteges, sötétszürke agyagmárgává váló pirites, C_{org} -dús, fekete iszap halmozódott fel. Ezzel



33. ábra. Az úrkúti karbonátos Mn telep lehetséges üledési környezete

egyidőben a tengervíz oldott Mn tartalma megnövekedett (34. ábra). Az oxigénhiányos vízréteg elvékonyodásakor, vagy ha az oldott oxigén tartalom valamilyen oknál fogva megemelkedett, a redox határfelület környezetében kiváló Mn-oxihidroxid csapadék lefelé hullva, mint a karbonátos érc előzménye, az üledékben visszaoldódás nélkül felhalmozódott és a C_{org} , agyagásványok, és egyéb finomszemcsés törmelékanyag mellett lényeges összetevővé vált (FORCE-CANNON, 1988).



34. ábra. A Mn dúsulási folyamata az úrkúti medencében

A Mn karbonát, mint korai diagenetikus termék

A Mn karbonát a korai diagenézis során képződött. Az úrkúti telepet más hatalmas Mn karbonát dúsulásokhoz hasonlóan, mint pl. Molango, Mexikó (OKITA, 1988), Moanda, Gabon (HEIN et al., 1989), Taojiang, Kína (OKITA-SHANKS, 1988), diagenetikus folyamatok hozták létre. Üledékes közettani, kémiai, ásványtani és izotópos sajátosságok alapján ezekben a telepekben olyan diagenetikus átalakulások zajlottak le, amelyek során Mn^{4+} -általi bakteriálisan befolyásolt C_{org} és szulfid (FeS) oxidáció történt (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1980; COLEMAN, 1985; ALLER-RUDE, 1988). A stabil izotópos eredmények ezt a képződési folyamatot alátámasztják (POLGÁRI et al., 1991).

A szilárd fázisú szulfid (FeS) Mn-oxid általi oxigénszegény környezetben létrejövő oxidációja az úrkúti érc fő és II. telepének kis pirit tartalmát (a pirit hiányát) magyarázza.

A Mn karbonát képződési esetei közül Úrkút esetében a Mn helyettesítés mészkő aljzaton (Ca) lokálisan megjelenhetett ugyan, de semmiképpen nem tekinthető a Mn karbonátos ércképződés fő folyamatának.

A tengervízből történő közvetlen kicsapódást a rodokrozit C tartalmának stabil izotópos összetétele nem támasztja alá, hiszen ebben az esetben 0‰ körüli $\delta^{13}C$ PDB értékeknek kellett volna adódnia, ezzel szemben a

Mn karbonát negatív $\delta^{13}\text{C}$ értékű. Olyan feltételek elfogadása a vízoszlopban, ami jelentősen negatív $\delta^{13}\text{C}$ -t eredményez lehetséges, de nem valószínű a pozitívabb C értékek advektív és diffúzív forrásainak változatos hatása miatt. A legnegatívabb $\delta^{13}\text{C}$ érték karbonátra a mai oxigénszegény tengervízben -7‰ körüli, ezt az értéket a Fekete tengerben 1500 m mélységben mérték (DEUSER, 1970).

A vizsgálati eredmények alapján a legvalószínűbb a korai diagenetikus képződés. A telep közettani, ásványtani sajátosságai alapján a Mn ásvány kicsapódás diagenetikus zónájára lehet következtetni (BERNER, 1980; COLEMAN, 1985).

A bevezető fejezetekből látható, hogy MnCO_3 képződéséhez nem feltétlenül szükséges Mn-oxid előérc feltételezése, hiszen az oxigénszegény tengervízben dúsuló Mn^{2+} és a szerves anyag bomlásából Fe^{3+} , vagy SO_4^{2-} redukció során képződő könnyű HCO_3^- közvetlenül is kicsapódhatna. Úrkúton az érc esetében azonban a Mn-tartalom és a $\delta^{13}\text{C}$ értékek inverz lineáris korrelációja ($r_0 = -0,87$), a Mn és TOC exponenciális kapcsolata (27, 28, 29. ábra) a szerves anyag Mn^{4+} redukciójával kapcsolatos oxidációját bizonyítja. A Fe, S^{2-} , és $\delta^{13}\text{C}$ értékek változása ezzel szemben nem mutat kapcsolatot.

A diagenetikus zónáció és az úrkúti Mn telep ásványos összetétele és izotópos sajátosságai alapján a felvetett kérdések megoldására, bizonyítására többféle értelmezési lehetőség, magyarázat adódik.

Amennyiben az üledékes rendszer szuboxidatív volt, tehát nem érte el az anoxikus SO_4^{2-} redukciós zónát (SR), akkor a főtelep ásványos összetétele alapján egyszerűen nincs más oxidálószer, mint a Mn^{4+} -oxid, ami a C_{org} -ot lebonthatta. A főtelep szideritet nem tartalmaz, tehát a Fe^{3+} redukciós zónát az oxigénszegényedés mértéke nem érte el, szemben a II. teleppel, ahol a sziderit tartalom alapján elérte. Ezt támasztja alá a főtelep Fe-oxid (goethit, hematit) tartalma is. A főtelep pirit szegénysége így szintén egyszerűen magyarázható.

Az üledékes rendszer a diagenezis során elérte az anoxikus zónát (SR), ahol a C_{org} -ot a szulfát ionok pirit képződése közben oxidálták. Azonban a főtelep pirit tartalma jelenleg nagyon kevés, vagy hiányzik, tehát fel kell tételezni a FeS Mn-oxid általi oxidációját. A Fe^{3+} -oxidok jelenléte ebben az esetben a Fe^{3+} gyakran jellemző túlélésére utal, vagy lokális utólagos oxidáció eredménye. A sziderit hiánya az SR létezését szintén alátámaszthatja ($\text{FeCO}_3 \text{ H}_2\text{S}$ jelenlétében FeS_2 -vé alakul).

Nem zárható ki egy olyan lehetőség sem, amikor a reakcióképes Fe hiánya jellemzi a rendszert. Ebben az esetben az SR során felszabaduló H_2S gáznemű lévén a keletkezés helyéről eltávozik, ugyanis a Fe nem köti le, tehát az SR helyén pirit nem képződik. Ez a főtelep pirit hiányát szintén magyarázhatja. Az SR során lebomló C_{org} könnyű C tartalmú HCO_3^- -at termel, ami a tengervíz Mn^{2+} ionjaival közvetlen módon MnCO_3 képződésével kicsapódhat. A migráló H_2S megfelelő környezetben oxidálódva erőteljes pH csökkenést okoz, ami egyes szintekben jelentős karbonát ki-

oldódást, és ezzel egyidőben kova kiválást eredményezhet. (Az úrkúti Mn telep egyes szintjeiben kovapadok, lencsék jellemzőek). Ez az eset nem tételezné fel Mn-oxihidroxid jelenlétét, azonban ekkor a változó Mn tartalom mellett a $\delta^{13}\text{C}$ értékeknek közel állandónak kéne lennie, hiszen a könnyű bikarbonát képződésében a Mn^{4+} itt nem játszik szerepet.

A negatív $\delta^{13}\text{C}$ termelődés anaerób metán oxidáció során szintén lehetséges (DEVOL et al., 1984). A metanogén szakasznak a legvalószínűbben az érczóna alatt kellene elhelyezkednie. A pozitív $\delta^{13}\text{C}$ értékű karbonát ásványok hiánya a fekéüzetben az anaerób metán oxidáció lehetőségének szintén ellentmond. A legvalószínűbb tehát a Mn^{4+} redukcióval történő származtatás.

Véleményem szerint a ismertetett magyarázatok közül az első és második folyamat együttes megjelenése a legvalószínűbb, vagyis a Mn^{4+} bakteriálisan befolyásolt redukciója, amelynek során a C_{org} és szulfid (FeS) oxidálódik. A Mn redukció szükségszerű lépcső a tengeri üledék diagenezisekor bekövetkező oxigén elszegényedése során.

A Mn forrása

A Mn az üledékgyűjtőbe a szárazföldről származó törmelékként (MnO_2 , Mn-szilikát), felszíni, vagy tenger alatti Mn tartalmú kőzetek mállásából, vagy aktív vulkáni-hidrotermális tevékenységből származhat (JENKYN, 1985, 1988). A Mn az úrkúti medencébe a legvalószínűbben a jura Tethys területen lezajló, tenger alatti vulkáni-hidrotermális folyamatokból került (JENKYN, 1985, 1988). A felszínen a Mn felhalmozódás idején nem ismert olyan nagy Mn tartalmú kőzet, ami lepusztulásával a telep anyagát szolgáltathatta. A telepen kívüli Mn forrásra utal a hidrotermális erek, stockwerk szerkezetek és hidrotermális ásványok, vulkáni törmelék hiánya. Bár pontos hőmérsékletet az úrkúti Mn karbonátos ércre nem lehetett meghatározni, az O izotóp értékek, és a C_{org} éretlensége (barnaköszén átalakultsági fok) viszonylag alacsony képződési hőmérsékletet, hidegvizes rendszert valószínűsít ($10\text{--}40^\circ\text{C}$). Hasonló forrást javasolnak a jura Mn-os palák (Strubberg, Ausztia, BERAN et al., 1983) és a jura/kréta ománi Mn telepek esetében is (PETERS, 1988). A rendszer heterogenitását a szerves anyag inhomogén eloszlása, a diagenetikus folyamatok sokfélesége és a helyi hatások okozzák.

EDMOND et al. (1982) megfigyelései szerint az óceáni tágulási centrumok által szolgáltatott fémmennyiség összességében a szárazföldi eredetű meghaladó. Az adott geokémiai körülmények között oldott formában létező fémionok (pl. Mn^{2+}), szerves-fémkomplexek, kedvező áramlási rendszer esetében leülepedés előtt, több száztól ezer km-es távolságokra is eljuthatnak (KLINKHAMMER, 1980; EDMOND et al., 1982). Ily módon, bár a Mn távoli hidrotermális forrásból ered, a forrásra utaló termék (vulkáni törmelék, hidrotermális ásványok, hidrotermális halók) az üledékes

környezetben hiányoznak. A fémek végül a megfelelő redox feltételek mellett válnak ki. Mivel a Tethys területet számos kisméretű táguló medence jellemezte (aktív árkosodás, blokktektonika) nagy mennyiségű fém került a Tethys óceánba, ami feltételezésem szerint az úrkúti Mn érc fém-tartalmát szolgáltatta. A közvetlen hidrotermális eredetet, mint potenciális Mn forrást a C és O izotópos vizsgálatok nem támasztják alá (POLGÁRI et al., 1991).

KAEDING et al. (1983) a képződmény jelentős Co tartalma, a Mn/Co aránya és a Fe-Mn szoros kapcsolata alapján valószínűsítienek tengeralatti vulkáni-hidrotermális eredetet, bár a szerzők a forrás helyzetéről nem nyilatkoznak.

AZ ÚRKÚTI Mn TELEP AGYAGÁSVÁNYOS ÖSSZETÉTELÉNEK PROBLEMATIKÁJA (GLAUKONIT-SZELADONIT)

Az úrkúti karbonátos Mn érc és radioláriás agyagmárga agyagásványos összetételében a glaukonit-szeladonit jelentős szerepet játszik (KAEDING et al., 1983; GRASSELLY et al., 1985, 1990).

Az agyagásványok egy része a környező medenceperemi területek visz-szaoldódásával, lepusztulásával került az üledékbe, másik része helyben képződött. Az úrkúti medence agyagásványainak Fe gazdag karaktere (Fe^{2+} , Fe^{3+}) sajátos Fe megkötéssel magyarázható. A glaukonit-szeladonit jelenléte, az érc néhány szintjében, mint a Mn-Fe frakcionáció második lépcsőfoka, és együttes előfordulása pirittel arra utal, hogy a Fe^{3+} tartalom egy része túlélt a korai diagenézis során bekövetkező szulfát redukciót és később redukálódott. A keletkező Fe^{2+} az agyagásványok szerkezetébe épült be (COLEMAN, 1985). A Fe^{3+} túlélésének további bizonyítéka a goethit és hematit helyi előfordulása lehet. GRASSELLY et al. (1992) K/Ar korvizsgálatai szerint a glaukonit-szeladonit agyagásvány csoport a toarci üledékfelhalmozódást követően az időben elnyúló diagenézis későbbi szakaszában, mintegy 151 ± 6 millió évvel ezelőtt képződött.

Részleges FeR valamennyi diagenetikus zónában bekövetkezhethet, és a keletkező Fe^{2+} -ért a S^{2-} , HCO_3^- ionok részéről verseny indul. Szuboxidatív MnR, illetve FeR zónát feltételezve (a főtelep pirit tartalma kicsi) a glaukonit-szeladonit stabil, keletkezése részleges Fe^{3+} redukció során felszabaduló Fe^{2+} agyagásvány szerkezetbe való beépülésével magyarázható.

Amennyiben a Mn karbonátos főtelep pirit szegénysége a SR során képződő FeS Mn^{4+} általi oxidációjának eredménye, az agyagok keletkezésének és stabilitásának kérdése összetettebb, és a radioláriás agyagmárga esetével mutat hasonlóságot.

A radioláriás agyagmárga a glaukonit-szeladonit mellett jelentős mennyiségű piritet tartalmaz (8a-b. táblázat), ami ismerve ezen agyagásványok stabilitási viszonyait, ellentmondásos. A probléma feloldásának egyik lehetséges módja, amelyet vázlatosan a 15. táblázat foglal össze a következő.

A radioláriás agyagmárga (sötét, pirites iszap) felhalmozódásakor pirit képződött, a rendszer tehát H_2S tartalmú volt. Ebben a környezetben a glaukonit-szeladonit nem stabil, tehát az üledékképződés idején valamilyen más agyagásvánnyal, C_{org} -gal és túlélő Fe^{3+} ásvánnyal kell számolni. A betemetődés után késleltetett Fe^{3+} redukció zajlott le, amely most már a C_{org} lebontódása szempontjából az egyetlen oxidáló szer, ugyanis a szulfát redukció már végbement. Abban az esetben, ha SR nem volt, vagy megelőzte a FeR -t, a felszabaduló Fe^{2+} H_2S hiányában az agyagásványok szerkezetébe épül be (Fe -dús szmektit, nontronit, glaukonit-szeladonit).

Ez a sajátos ásványegyüttes zárt rendszerben képződhetett, ahol végső soron a pirit is, és a glaukonit-szeladonit is stabil, mert a környezet nem oxidatív, és bár anoxikus, nem tartalmaz szabad H_2S -t.

A TÚZKŐ RÉTEGEK, LENCSÉK ÉS FOSZFORIT GUMÓK KÉPZŐDÉSÉNEK PROBLEMATIKÁJA AZ ÚRKÚTI MEDENCÉBEN

A tűzkő rétegek térbeli megjelenése a képződés mélységében és a keletkezés parttól való távolságának megítélésében egyaránt vitatott (FÜLÖP, 1975).

Az úrkúti medencében a tűzkőképződés folyamata szorosan összefügg az üledékoszlopban uralkodó oxigénszegény, illetve oxigénmentes körülmények között lezajló diagenetikus ásványképződéssel, a $MnCO_3$ képződésével. Úrkúton a tűzkő megjelenése tehát nem mélységfüggő, mint ahogy a Mn felhalmozódása sem az, hanem az üledékben uralkodó Eh - pH viszonyok eredménye.

A tűzkő fő építőeleme a Radiolária (plankton), ugyanis az aljzaton uralkodó oxigénszegény állapot a sessilis benthos kovavázú élőlények (kovaszivacsok stb.) elterjedésének nem kedvezett. A felszíni oxigén-dúsabb vízrétegekben azonban megfelelő tápanyag utánpótlás esetén az alga jelentősen elszaporodhatott.

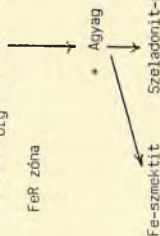
A tűzkő rétegek képződése a diagenetikus ásványképződés keretében a következőképpen foglalható össze.

A karbonát kicsapódás korlátozódása esetén mind kova, mind foszfát ásványok kicsapódhatnak. NATHAN-SASS (1981) kimutatták, hogy alacsony pH -n az apatit és frankolit stabilitása a karbonáthoz viszonyítva megnövekedett, tehát karbonát kioldódása esetén a foszfát kicsapódhat, vagy megőrződhet.

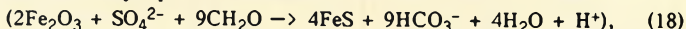
A kova kicsapódása összetettebb folyamat. CLAYTON (1984) kutatásai szerint túltelített oldatban ($0,1s\%$ SiO_2) a SiO_2 levegőn stabil, de CO_2 atmoszférában az oldott kovamennyiség kétharmada kicsapódik. Igen fontos azonban, hogy a lecsökkenő pH önmagában nem vezet SiO_2 kiváláshoz, ennek ugyanis másik igen lényeges feltétele a CO_2 nyomásának egyidejű megnövekedése. A tűzkőképződés modellezéséhez két feltétel szükséges tehát, szuboxidatív, vagy oxidatív környezetben lokálisan kialakuló jelentős

A glaukonit-szeladonit képződésének lehetséges módja az úrkúti medencében

Jelenlegi sajátosságok	A radioláriás agyagmárga felhalmozódásakor jellemző sajátosságok	Betemetődés után
Sztingenitikus pirit	Anoxikus környezet, szabad H_2S , Fe által meghatározott	Nincs SR , így szabad H_2S
Szeladonit-glaukonit	szinszediment pirit képződés, agyag, túlélőd Fe^{3+} írá-	$Fe\text{-oxid} + C_{org}^{+} \rightarrow Fe^{2+} \dots$
Kalcit (dolomit, ankerit)	zis, szerves anyag	Fe δ zóna
$\delta^{13}C_{(PDB)} -1, -3^0/00$		

(Késltetett Fe^{3+} redukció)A glaukonit-szeladonit szabad H_2S tartalmú rendszerben nem stabil !

C_{org} koncentráció és szulfát redukciós feltételek (COLEMAN, 1985). A rendelkezésre álló Fe kis mennyisége miatt a szulfát redukció során keletkező H_2S migrál, de a szulfát redukció helyén kalcit cement kicsapódását lehetővé teszi (negatív $\delta^{13}C$ PDB). A migráló H_2S a környező üledék Fe^{2+} tartalmát hintett pirit képződése közben felemészti, ezt a folyamatot azonban erőteljes pH csökkenés, azaz karbonátkioldódás kíséri:



ugyanakkor a nagy koncentrációjú oldott CO_2 (HCO_3^-) SiO_2 kiválást eredményez. Normál betemetődés esetén a diagenézis során FROELICH et al. (1979) megfigyelései szerint éles függőleges zónáció jön létre, amikor a SiO_2 a szuboxidatív zónában (MnR, NR, FeR) és ezeknek az oxidatív zónával való határövezetében kicsapódik. Hasonló a mészkőben keletkező diagenetikus tűzkőgumók, lencsék sugárirányú zónációval történő képződése is.

A részletezett Eh-pH feltételek kialakulása a mélységtől független, egészen sekély, vagy mélytengeri körülmények között is megtalálható. Az oxigénszegény úrkúti medencében tehát a mélységtől független, diagenetikus tűzkőképződési modell alkalmazható, amivel az úrkúti üledékes Mn telep sajátosságai összhangban vannak. Mindez nem mond ellent annak a ténynek, hogy a medence a Mn érc képződésekor mélyült.

AZ ÚRKÚTI KARBONÁTOS Mn ÉRC A DIAGENETIKUS ÉRCKÉPZŐDÉSI MODELL TÜKRÉBEN

ÖSSZEFOGLALÁS

1. Az úrkúti karbonátos Mn telep képződésének új modellje a fekete-pala fácies és a diagenetikus folyamatok tükrében a nemzetközileg legmodernebb, CANNON–FORCE által (1983–1988) kidolgozott úgynevezett "Bathtub ring" ("fürdőkádban kialakuló pizsokcsík") modell, és ennek a karbonátos Mn ércekre OKITA et al., (1988) által továbbfejlesztett statikus és transzgresszív diagenetikus változata alapján készült el.

2. Rétegtani és közettani sajátosságok alapján az üledékképződés árkosodó (riftesedő) kontinentális karbonát platformon történt. A képződemény a toarci anoxikus állapottal kapcsolatos képződésű. A Mn telep ugyan nem mutatja a szárazföldek közelében képződő Mn telepek öves felépítését, és benne a törmelékszemcsék mennyisége rendkívül csekély, ennek ellenére a telep néhány, a bevezető részben részletezett sajátossága szárazföldi hatás érvényesülését mutatja.

3. A Mn-karbonátos ércesedést hordozó radioláriás agyagmarga sötét-szürke színe, nagy C_{org} és pirit tartalma, finom szemcsemérete, laminált szerkezete és nyomelemtartalma alapján hintett szulfidos ércindikációt (Co, Ni, Ag, Pb, stb.) tartalmazó fekete-pala.

4. A szerves anyag vizsgálatok alapján a fekete-pala esetenként jelentős mennyiségű könnyen leadható pirolitikus szénhidrogén tartalommal rendelkezik (≈ 16 kg/t, POLGÁRI et al., 1992).

5. Az úrkúti karbonátos Mn telep tengeri, üledékes geokémiai törvényszerűségek szerint jött létre, a kutatási eredmények a közvetlen hidrotermális eredetet nem igazolták.

6. A Mn forrásaként a felhalmozódástól nagyobb távolságban lévő vulkáni-hidrotermális központ feltételezhető, ahonnan az oldott állapotban lévő fémionok kedvező áramlási és geokémiai feltételek (oxigénszegénység) mellett jelentős távolságra juthattak.

7. A Mn a Fe-től pirit (fekete, pirites iszap), és Fe-tartalmú rétegszilikátok (agyag) képződése során különült el, azonban a két fém térbeli szétválása nem volt teljes ("torta" szerkezet). Ennek oka valószínűleg az Eh-pH viszonyok változékonysága, esetleg tenger alatti medence morfológia hatása, amelynek során a vízcirkuláció a Mn^{2+} -dús tengervíz (ércképző oldat) elszállítódását a Mn-Fe elkülönülés helyéről nem tette lehetővé.

8. A Mn oxihidroxidként az anoxikus/oxidatív vízhatárfelület közelében csapódhatott ki, majd kedvező feltételek mellett (az oxigénszegény vírzéteg elvékonyodása, gyors üledékfelhalmozódás) teljes visszaoldódás nélkül, C_{org} , agyagásványok és egyéb finomszemcsés törmelék társaságában halmozódott fel (Mn-oxihidroxid előérc). Ezt a világ több pontján (Mexikó, Kína, Gabon) a nagy kiterjedésű karbonátos Mn telepekben megfigyeltek alátámasztják.

9. Bebizonyosodott, hogy a Mn karbonát a korai diagenézis során az üledékoszlopban bakteriálisan befolyásolt Mn-redukció általi C_{org} és szulfid (FeS) oxidáció során szub-, illetve anoxikus feltételek mellett képződött (stabil C és O izotópos és ásványtani bizonyítékok).

10. A telepcsoportra jellemző tűzkő rétegek és lencsék képződése a diagenézis során az oxigénszegény medencében létrejövő sajátos Eh-pH viszonyokkal magyarázható, és a Mn-karbonát képződéssel, Mn-, Fe-, és szulfátredukciós folyamatokkal együtt értelmezhető. A diagenetikus értelmezés a medence bizonyos fokú mélyülésének nem mond ellent.

11. A képződményre jellemző Fe-dús szmektit és glaukonit-szeladonit agyagásvány együttes a diagenézis során a szulfátredukciós folyamatot követő, késleltetett Fe-redukció során képződött (ásványstabilitási elgondolások, a Fe és Mn elkülönülésének második lépéscsoportja).

IRODALOM

- ALLER, R.C.-RUDE, P.D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 52, 751-765.
- ARTHUR, M.A.-PREMOLI SILVA, I. (1982): Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys: In: S.O. SCHLANGER and M.B. Cita (Ed), *Nature and Origin of Cretaceous carbon-rich Facies*, Academic Press, London, 7-54.
- BERAN, A.-FAUPL, P.-HAMILTON, W. (1983): Die Manganschiefer der Strubbergsschichten (Nördliche Kalkalpen, Österreich) - eine diagenetisch geprägte Mangankarbonatvererzung. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 31, 175-192.
- BERGER, W.H.-VINCENT, E. (1986): Deep-sea carbonates: Reading the carbon-isotope signal. *Geol. Rundschau*, 75, 249-269.
- BERNER, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. *Am. Jour. Sci.*, 268, 1-23.
- BERNER, R.A. (1980): *Early Diagenesis - A Theoretical Approach*, Princeton Univ. Press, Princeton, 241.
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sed. Petr.*, 51, 2, 0359-0365.
- BERNER, R.A.-RAISWELL, R. (1983): Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 855-862.
- BERNER, R.A. (1984): C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12, 365-368.
- BÖCKH, J. (1874): A Bakony déli részének földtani viszonyai. II.rész. *Földt. Int. Évk.*, 3. Bpest.
- CANNON, W.F.-FORCE, E.R. (1983): Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits in North America, in SHANKS, W.C., (Ed), *Unconventional mineral deposits*: New York, Am. Inst. Mining Metall. Petroleum Engineers, 175-190.
- CLAYTON, C.J. (1984): The geochemistry of chert formation in upper Cretaceous chalks. Ph.D. thesis, University of London.
- COLEMAN, M.L. (1985): Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 315, 39-56.

- COLEMAN, M.L.-RAISWELL, R. (1981): Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of NE.England. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45, 329-340.
- CSEH-NÉMETH, J. (1958): Az úrkúti mangánérctelep kifejlődési típusai. *Földt. Közl.*, 88, 399-415.
- CSEH-NÉMETH, J. (1965): Az úrkúti mangánércsterület mai földtani értékelése. *Földt. Kut.*, 8, 8-22.
- CSEH-NÉMETH, J. (1967): Úrkút és Eplény mangánércsterületeinek összehasonlítása. *Földt. Közl.*, 97, 29-38.
- CSEH-NÉMETH, J.-GRASSELLY, Gy. (1966): Data on the Geology and Mineralogy of the Manganese Ore Deposit of Úrkút II. *Acta Miner., Petr. Univ. Szegediensis*, 17, 2, 89-114.
- CSEH-NÉMETH, J.-GRASSELLY, Gy.-KONDA, J.-SZABÓ, Z. (1980): Sedimentary Manganese Deposits of Hungary. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): *Geology and Geochemistry of Manganese*. 2., Akadémia Kiadó, 199-221.
- DEUSER, W.G. (1970): Carbon-13 in Black Sea waters and implications for the origin of hydrogen sulfide. *Science*, 168, 1575-1577.
- DEVOL, A.H.-ANDERSON, J.J.-KUIVILA, K.-MURRAY, J.W. (1984): A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48, 993-1004.
- EDMOND, J.M.-VON DAMM, K.L.-McDUFF, R.E.-MEASURES, C.I. (1982): Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. *Nature*, 297, 20, 187-191.
- ESPITALIÉ, J.-MARQUIS, F.-BARSONY, J. (1977): *Geochemical logging*. Inst. Franc. de Petrol., 14.
- FAUPL, P.-BERAN, A. (1983): Diagenetische Veränderungen an Radiolarien- und Schwammspicula-führenden Gesteinen der Strubbergsschichten (Jura, Nördliche Kalkalpen, Österreich). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 129-140.
- FÖLDVÁRI, A. (1932): A Bakony hegység mangánérctelepei. *Földt. Közl.*, 62, 15-40.
- FORCE, E.R.-CANNON, W.F. (1988): A depositional model for shallow marine manganese deposits around black shale basins. *Econ. Geol.*, 83, 93-117.
- FRIEDMAN, I.-O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. USGS Professional Paper, 440-KK. 108.
- FROELICH, P.N.-KLINKHAMMER, G.P.-BENDER, M.L.-LUEDTKE, N.A.-HEATH, G.R., CULLEN, D.-DAUPHIN, P.-HAMMOND, D.-HARTMAN, B.-MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1091.
- FÜLÖP, J. (1975): The Mesozoic Basement Horst Blocks of Tata. *Geologica Hungarica, Series Geologica*, 16, 228.

- GALÁ CZ, A.-VÖRÖS, A. (1972): A Bakony hegységi jura fejlődéstörténeti vázlata a fő üledékföldtani jelenségek kiértékelése alapján. Föld. Közl., 102, 122-35.
- GÉ CZY, B. (1968): Felsőliász Ammonidák Úrkútról. Földt. Közl., 98, 218-226.
- GÉ CZY, B. (1970): Pliensbacheri Ammonites zónák a Bakony hegységben. Földt. Közl., 100, 3, 248-258.
- GÉ CZY, B. (1972): The origin of the Jurassic faunal provinces and the Mediterranean plate tectonics. Ann. Univ. Sci. R. Eötvös (Budapest). Sect. Geol., 16, 99-114.
- GÉ CZY, B. (1973): Plate tectonics and paleogeography in the East Mediterranean Mesozoic. Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 17, 421-428.
- GÉ CZY, B. (1984): Provincialism of Jurassic ammonites: examples from Hungarian faunas. Acta Geol. Hungarica, 27, 379-389.
- GRASSELLY, Gy. (1960): Az úrkúti oxidos mangánérccek ásványtani vizsgálatáról. Kézirat, JATE, Szeged.
- GRASSELLY, Gy. (1968): On the Phosphorus-bearing mineral of the manganese oxide deposits of Eplény and Úrkút. Acta Miner. Petr. Szeged., XVIII, 2, 73-83.
- GRASSELLY, Gy.-CSEH-NÉMETH, J. (1961): Data on the geology and mineralogy of the manganese ore deposit of Úrkút, I. Acta Miner. Petr., 14, 3-25.
- GRASSELLY, Gy.-SZABÓ, Z.-CSEH-NÉMETH, J. (1981): Some conceptual questions regarding the origin of manganese in the Úrkút deposit, Hungary. Chem. Geol., 34, 19-29.
- GRASSELLY, Gy.-POLGÁRI, M.-TÓTH, M.-PÁPAI, L.-MOLNÁR, E.-GEIGER, J. (1985): Hazai mangántelepek genetikai és hasznosítási kérdéseinek komplex geokémiai és ásvány-közzettani vizsgálata. Kutatási jelentés, MÁFI Adattár, 583.
- GRASSELLY, Gy.-PANTÓ, Gy. (1988): Rare Earth Elements in the Manganese Deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). Ore Geol. Rev. 4, 115-124.
- GRASSELLY, Gy.-PANTÓ, Gy.-SZABÓ, Z. (1990): Hazai mangánércceink ásványtani-geokémiai-genetikai vizsgálata. Kutatási jelentés, 277.
- GRASSELLY, Gy.-BALOGH, KAD.-TÓTH, M.-POLGÁRI, M. (1992): K/Ar age of manganese oxide ore of Úrkút, Hungary: Ar retention in K-bearing manganese minerals., in press.
- HEIN, J.R.-BOLTON, B.R.-NZIENGUI, P.-McKIRDY, D.-FRAKES, L. (1989): Chemical, isotopic, and lithologic associations within the Moanda Manganese Deposit, Gabon. Absts., 28th I. G. C., Washington D.C., 2-47.
- HEINRICH, J. (1964): X-ray absorption uncertainty in the electron microprobe. Proc. of the Symp. of the Elect. Chem. Soc. Washington, John Wiley and Sons Inc., 296-377.
- HEM, J.D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation: U. S. Geological Survey, water Supply Paper, 1667 A. 41.
- HEM, J.D. (1972): Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. Geological Society America Bull., 83, 443-450.

- HUDSON, J.D. (1977): Stable isotopes and limestone lithification. *J. Geol. Soc. London*, 133, 637-660.
- IRWIN, H.-CURTIS, C.-COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- JENKYN, H.C. (1985): The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. *Geol. Rundschau*, 74, 3, 505-518.
- JENKYN, H.C. (1988): The Early Toarcian (Jurassic) Anoxic Event Stratigraphic, Sedimentary, and Geochemical Evidence. *Amer. Journ. of Sci.*, 288, 101-151.
- JENKYN, H.C.-CLAYTON, C.J. (1986): Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology*, 33, 91-104.
- KAEDING, L.-BROCKAMP, O.-HARDER, H. (1983): Submarin-Hydrothermale Entstehung der Sedimentären Mn-Lagerstätte Úrkút (Ungarn). *Chem. Geol.*, 40, 251-268.
- KEDVES, M. (1990): Palynological studies on manganese ore layers in Úrkút (Transdanubia), Hungary. *Ore Geol. Rev.*, 5, (in press.).
- KLINKHAMMER, G.P. (1980): Observations of the distribution of manganese over the East Pacific Rise. *Chem. Geol.*, 29, 211-226.
- KNAUTH, L.P.-EPSTEIN, S. (1976): Hydrogen and Oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40, 1095-1108.
- KONDA, J. (1964): A Bakony hegység juraidőszaki képződményeinek üledékföldtani vizsgálata. *Földt. Int. Évi Jel. az 1961. évről*, 217-226.
- KONDA, J. (1970): A Bakony hegység liász földtana. *MÁFI Évkönyve*, 50, 2, 260.
- KONDA, J. (1981/a): A Dunántúli Középhegység manganérclelőhelyeinek és indikációinak felmérése, prognosztizálása és előkutatási programjuk keretében az oxidos előfordulások számbavétele, rangsorolása. Kézirat, MÁFI.
- KONDA, J. (1981/b): A Dunántúli Középhegység manganérc telepei és indikációi. Kézirat, MÁFI Adattár.
- MARSCHALKO, B. (1926): Az úrkúti manganérc előfordulás. *M. Mérnök és Ép. Egy. Közl.*, 3.
- MEINHARDT, V. (1921): Manganerzlager bei Úrkút in Ungarn. *Stahl und Eisen*, 41.
- MINDSZENTY, A. (1987): Úrkúti Mn-karbonátos telepszelvények szedimentológiai célú vékonycsiszolatos vizsgálata. Kutatási beszámoló. Kézirat.
- MINDSZENTY, A.-GALÁCH, A. (1989): Contribution to the sedimentology of the Úrkút Mn carbonate deposit. *Absts., Workshop of IGCP 226., Project, Úrkút.*
- NAGY, G. (1970): Mennyiségi elemzés elektronmikroszondával. *Földt. Kut.*, XIII, 2, 27-38.
- NATHAN, Y.-SASS, E. (1981): Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chem. Geol.*, 34, 103-111.
- NEMECZ, E. (1958): Az úrkúti karbonátos manganérccek ásványtani vizsgálatáról. Kézirat, Veszprémi Vegyipari Egyetem.

- NOSZKY, J. (1961): Magyarország jura képződményei. Földt. Int. Évk., 49, 2, Budapest.
- OKITA, P.M. (1987): Geochemistry and Mineralogy of the Molango Manganese Orebody, Hidalgo State, Mexico. Doktori értekezés, 285.
- OKITA, P.M.-SHANKS, W.C.III. (1988): $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ trends in sedimentary manganese deposit, Molango (Mexico) and Taojiang (China): Evidence for mineralization in closed system. Abstr., International Association of Sedimentologists, Symposium on Sedimentology Related to Mineral Deposits, Beijing, 188-189.
- OKITA, P.M.-MAYNARD, J.B.-SPIKER, E.C.-FORCE, E.R. (1988): Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform Mn carbonate ore. Geochim. et Cosmochim. Acta, 52, 2679-2685.
- O'NEIL, J.R.-CLAYTON, R.-MAYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J. Chem. Phys., 51, 5547-5548.
- PANTÓ, Gy. (1966): Electron probe microanalysis és alkalmazása az anyagvizsgálatban. Bány. Lapok, 12, 828-832.
- PANTÓ, Gy. (1969): Az elektronmikroszkop működése és földtani vonatkozásai. MTA X. Oszt. Közl., 3.
- PANTÓ, Gy. (1976): Az elektronmikroszkop és alkalmazása a színesérc kutatásban. A színesérc kutatás gyakorlati kérdései című tanfolyam anyaga. MFT Ifjúsági Bizottsága, 141-155.
- PERRY, E.A. (1967): The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. Earth Planet. Sci. Lett., 3, 62-66.
- PETERS, T. (1988): Geochemistry of manganese-bearing cherts associated with Alpine ophiolites and the Hawasina Formations in Oman. Marine Geology, 84, 229-238.
- POLGÁRI, M. (1983): Az úrkúti mangán telep genetikai kérdéseinek geokémiai vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés. Kézirat, JATE.
- POLGÁRI, M. (1991): A Mn geokémiája az úrkúti telep és néhány magyarországi indikáció tükrében. Kandidátusi értekezés. Kézirat, MTA Könyvtár.
- POLGÁRI, M.-MOLÁK, B.-SUROVA, É. (1992): An organic geochemical study to compare Jurassic black shale hosted manganese-carbonate deposits: Úrkút, Hungary and Branisko Mountains, East Slovakia. Journal of Mining and Exploration Geology, 1, 1, 63-67.
- POLGÁRI, M.-OKITA, P.M.-HEIN, J.R. (1991): Stable Isotope Evidence for the Origin of the Úrkút Manganese Ore Deposit, Hungary. Jour. of Sed. Petrology, 61, 3, 384-393.
- RAISWELL, R.-BERNER, R.A. (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am. Jour. Sci., 285, 710-724.
- REED, S.J.B. (1975): Electron microprobe analysis, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- SHARMA, T.-CLAYTON, R.N. (1965): Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. Geochim. et Cosmochim. Acta., 29, 1347-1353.

- SIDÓ, M. (1952): Az úrkúti mangánösszlet fedőrétegének Foraminiferái. Földt. Közl., 82, 10-12.
- SIDÓ, M.-SIKABONYI, L. (1953): Az úrkúti és eplényi mangánérc-terület mikropaleontológiai kiértékelése. Földt. Közl., 83, 10-12.
- SIKABONYI, L. (1954): Mangánérc kutatás az úrkúti és eplényi mangánércbányák környékén. Földt. Int. Évi Jel., 1952-1951, 163-166.
- SZABÓ, Z. (1971): Az úrkúti mangánmedence gazdaságföldtani értékelése. Kézirat, MÁFI Adattár.
- SZABÓ, Z. (1977): A bakonyi mangántelepek eredete. Egyetemi doktori értekezés. Kézirat.
- SZABÓ, Z. (1981): Földtani szelvények. Kézirat, Úrkút.
- SZABÓ, Z.-GRASSELLY, Gy. (1980): Genesis of Manganese Oxide Ores in the Úrkút Basin, Hungary. In: VARENSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): Geology and Geochemistry of Manganese. 2, Akadémia Kiadó, 223-236.
- SZABÓNÉ-DRUBINA, M. (1957): A magyarországi mangánércnek földtani és üledékványtani jellege. Földt. Közl. 87, 3, 261-273.
- SZABÓNÉ-DRUBINA, M. (1959): Manganese Deposits of Hungary. Econ. Geol., 54, 1078-1093.
- SZABÓNÉ-DRUBINA, M. (1961): A bakonyi liász mangántelepek. MÁFI Évk., 49, 4, 951-957.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. (1955): Geokémia. Akadémia Kiadó, 586.
- VADÁSZ, E. (1952): A bakonyi mangánképződés. Magy. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl., 5, 3.
- VADÁSZ, E. (1960): Magyarország földtana (II.kiadás). Budapest, 646.
- VÁMOS, R. (1968): Limnológiai adatok az üledékes mangánérc képződési lehetőségéhez. Földt. Kut., XI, 2, 16.
- VEIZER, J.-HOEFS, J. (1976): The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta, 40, 1387-1395.
- VENDEL, M.-KISHÁZI, P. (1969): A Dunántúli Középhegység mangánérc telepeinek genetikai vizsgálata. Kutatási zárójelentés, Bányászati Kutató Intézet.

MINTAJEGYZÉK

Sorszám Minta jele

Minta leírása

Úrkút:
(1983)

Bányabeli minták, III. akna Ny-i bányamező, É-i rész: (+256 mBf)
botlatlan Mn karbonátos szelvény (GRASSELLY et al., 1985)

1. GR 1 vörösbarna mészmárga, a főtelep közvetlen fekéje, csapásirány É-hoz 15-195°, dőlése: 62°, kora: középső liász
2. GR 2 sötétszürke, radioláriás agyag, dőlés: 62-80°
3. GR 3 szürke-zöld, finomsávós karbonátos Mn érc, dőlés: 80°
4. GR 4 zöld, szürke, finomsávós, karbonátos Mn érc, a képződmény főtéjét csúszási lap határolja
5. GR 5 barna, finomsávós, karbonátos Mn érc, dőlése erősen változó a gyűrődés miatt
6. GR 6 barna, finomsávós, karbonátos Mn érc, dölések: 84°, 77°, 85°
7. GR 7 barna-fekete, durva és finomsávós, karbonátos Mn érc, dölések: 84°, 72°, 90°
8. GR 8 szürke-barna, durvasávós, karbonátos Mn érc, dölés: 85°
9. GR 9 zöld, durvasávós, karbonátos Mn érc, dölés: 90°
10. GR 10 szürke, karbonátos Mn érc, dölés: 85°
11. GR 11 zöld, karbonátos Mn érc, erősen gyűrt mikroszerkezetet mutat
12. GR 12 szürke, karbonátos Mn érc, dölés: 72°
13. GR 13 zöld, durvasávós, karbonátos Mn érc
14. GR 14 szürke, karbonátos Mn érc, dölés: 78°, ezzel a képződménnyel zárul a felső liász karbonátos főtelep
15. GR 15 radioláriás agyagmárga, sötétszürke, vékonylemezes (feketepala)
16. GR 16 radioláriás agyagmárga, vastagpados, dölés: 61°
17. GR 17 radioláriás agyagmárga, dölés: 77°
18. GR 18 finomsávós, radioláriás agyagmárga, MnCO₃ sávokkal
19. GR 19 karbonátos II. telep, szürke, finomsávós
20. GR 20 sötétszürke, radioláriás agyagmárga

(A mintákból nedves kémia, OES, XRD, EPMA, AAS, INAA, stabil C és O izotópos vizsgálat, a GR 2, 15, 16, 17, 18, 20 jelű mintákból vitrintit reflexió mérés, és részletes szerves-geokémiai vizsgálat is készült.)

III.akna Ny-i bányamező, mélyszint, bányabeli minták:
(GRASSELLY et al., 1985, 1990)

21. I 318m tűzköves mészkő
22. II 316m szürke, zöld, finomsávós karbonátos Mn érc
23. III 314m barna, karbonátos Mn érc
24. IV 310m finomsávós, barna, szürke, karbonátos Mn érc
25. V 307m szürke, karbonátos Mn érc
26. VI 305m zöld, szürke, durvasávós, karbonátos Mn érc
27. VII 302m barna, szürke, vékonylemezes, karbonátos Mn érc
28. VIII 300m barna, fekete, karbonátos Mn érc
29. XIX 297m fekete, karbonátos Mn érc
30. X 294m fekete, karbonátos Mn érc
31. XI 290m szürke, finomlemezes, karbonátos Mn érc

32. XII	286m	zöld, finomlemez, karbonátos Mn érc
33. XIII	283m	zöld, finomsáv, karbonátos Mn érc
34. XIV	280m	szürke, durvasáv, karbonátos Mn érc
35. XV	275m	sötétszürke, radioláriás agyagmárga
36. XVI	270m	- " -
37. XVII	262m	- " -
38. XVIII	253m	- " -
39. XIX	250m	szürke, zöld, durvasáv, karbonátos Mn érc
40. XX	248m	mész márga
41. XXI	245m	vasas mész kő

(A mintákból nedves kémia, AAS, INAA, EPMA, VCS, XRD, stabil C és O izotópos vizsgálat készült.)

Kevéssé mállott Mn karbonátos II. telep bányabeli mintái, III. akna Ny-i bányamező, É-i rész:

42. SZU	1	jura, vörös, gumós mész kő
43. SZU	2	zsiros tapintású, kicsit fényes, néhol dendritszerű Mn-bevonatos vörös agyag
44. SZU	3	szürke, fekete, barna, néhol limonitos bevonatú átmangánosodott tűzkőpad (felső liász)
45. SZU	4	fényes, zsiros tapintású, sárga agyag, amely az oxidált Mn karbonátos II. teleppel érintkezik
46. SZU	5	oxidált, szürke, sáv, karbonátos II. telep és fekete, barna, sáv, világosszürke, sáv, radioláriás agyagmárga
47. SZU	6	barna, földes kifejlődésű vaskéreg
48. SZU	7	barnásszürke, sáv, karbonátos Mn érc a II. telepből
49. SZU	8	barnásszürke, sáv, karbonátos Mn érc a II. telepből
50. SZU	9	világosszürke, sáv, karbonátos Mn érc a II. telepből
51. SZU	10	világosszürke, világosbarnás-sárga, sáv, karbonátos Mn érc a II. telepből
52. SZU	11	világos barnásszürke, sáv, karbonátos Mn érc a II. telepből
53. SZU	12	világos barnásszürke, sáv, karbonátos Mn érc a II. telep legalsó tagja
54. SZU	13	a Mn karbonátos II. telep alatti szürke kovatómb
55. SZU	14	a szürke kovatómb mellett FeSO_4 kivirágzás, amely nagy víztart. porló, halványkék, fehér kristályos anyag, kiszáradva fehér por
56. SZU	15	barnás szürke, sáv, radioláriás agyagmárga (II. telep fekéje)
57. SZU	16	sötétszürke, tömött, kemény, radioláriás agyagmárga
58. SZU	17	világosszürke, réteges, kemény, radioláriás agyagmárga (a rétegzettséget a színbeli eltérés adja)
59. SZU	18	világosszürke, kemény, rétegzett, fehér foltos, radioláriás agyagmárga
60. SZU	19	sötétszürke, tömött, kemény, radioláriás agyagmárga
61. SZU	20	világos és sötétszürke, sáv, kemény, radioláriás agyagmárga
62. SZU	21	másodlagosan elváltozott radioláriás agyagmárga oxidos Mn gumó alatt, sárgásfehér zsiros tapintású agyag
63. SZU	22	fehér, fehér foltokkal tarkított, kemény oxidos Mn érc
64. SZU	23	világoskék, nagy víztartalmú, könnyen porló FeSO_4 kivirágzás oxidos Mn érc körül
65. SZU	24	jó minőségű, fekete, sötétszürke, fémes, oxidos Mn érc
66. SZU	25	fehér oxidos Mn érc vörös mész kő feké mellett

(A mintákból OES és EPMA készült, a 2, 4, 14 mintából XRD is.)

Egyéb bányabeli minták:
(1986)

67. Z	1	Úrkút III. akna mélysztint, 175. szint +310m, felső, szürke, durvasávós, karbonátos Mn érc
68. Z	2	felső, zöld, durvasávós, karbonátos Mn érc
69. Z	3	felső, barna, durvasávós, karbonátos Mn érc
70. Z	4	fekete, karbonátos Mn érc
71. Z	5	barna, finomrétegzett, karbonátos Mn érc
72. Z	6	zöld, szürke, finomsávós, karbonátos Mn érc zöld kova betelepülésekkel
73. Z	7	barnás-zöldes-szürkés, finomsávós karbonátos Mn érc, a telep legalsó része

(A mintákból VCS, EPMA készült.)

Egyéb minták GRASSELLY GYULA akadémikus gyűjteményéből:

74. 7		fekete, barna, világos drapp, réteges szerkezetű, tömött, karbonátos Mn érc
75. 17A		barna, finoman rétegzett, karbonátos Mn érc, durva, kristályos fehér kalcit, OES alapján 800 ppm Ba, 400 ppm Sr, 400 ppm V, 6000 ppm Ti tartalmú
76. FIIIA		zöld, barna, sávós karbonátos Mn érc

(A mintákból EPMA készült.)

Egyéb úrkúti minták:
(1987)

77. UR	1	radioláriás agyagmárga, feketepala a fő és II. telep között, Úrkút, Nyíres, külfejtés
78. UR	4	szürke, vékonyréteges, karbonátos Mn érc II. telep, 10-12% Mn tart., Nyíres, külfejtés
79. UR	7	barna és világosdrapp sávós (1-5mm) karbonátos Mn érc
80. UR	9	élénkzöld, barna, fekete, levelesen elváló karbonátos Mn érc
81. UR	14	zöld, sávós, karbonátos Mn érc
82. 212		zöld karbonátos Mn érc
83. 213		zöld karbonátos Mn érc, 8-as minta + fehér kova
84. UR	162	radioláriás agyagmárga, Nyíres, külfejtés
85. UR	165	- " -
86. UR	172	- " -
87. UR	178	- " -
88. UR	OP1	- " -

(A mintákból OES, XRD, EPMA, a 84-88. mintákból részletes szerves-geokémiai vizsgálat készült.)

Rövidítések:

VCS: vékonycsiszolat
XRD: röntgen diffraktométeres vizsgálat
OES: optikai emissziós szinképelemzés
AAS: atomabszorpciós szinképelemzés
INAA: neutronaktivációs vizsgálat
EPMA: elektron-mikroszondás vizsgálat

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet fejezem ki néhai GRASSELLY GYULA professzor úrnak, az MTA rendes tagjának, PANTÓ GYÖRGYNEK az MTA TTKL igazgatójának, az MTA levelező tagjának, SZABÓ ZOLTÁN főgeológus-főmérnöknek (Úrkút), az MTA GKL dolgozóinak és az IGCP 226. és 254. projectjében résztvevő valamennyi kollégának segítségükért, kritikai megjegyzéseikért, valamint JUHÁSZ ERIKÁNAK (MÁFI) a tanulmány lektorálásáért és FÓRIZS ISTVÁNNAK (GKL) a szöveg szerkesztésében nyújtott segítségéért.

PREFACE

In Hungary numerous manganese indications and some remarkable manganese deposits are known in geological formations of different ages (POLGÁRI, 1991).

Geological exploration has been oriented in the past decades towards the economically important manganese deposits of the Bakony Mountains (Úrkút, Eplény). Information on the geology and ore geology of the region highly increased while mineralogical-petrological and geochemical investigations have been restricted mainly to the more valuable oxidic manganese ores. Concerning the manganese ore deposits more detailed analyses are reported only by some authors (SZABÓ-DRUBINA, NEMECZ). Nevertheless, these investigations were carried out in the fifties and reflect the knowledge and analytical methods of that time.

In the last decade the exploration for black shales has come to the limelight also on a world scale and research has been focussed on the accumulation of certain metals by black shales. Some of the Hungarian researchers, among others the author of this book, joined this exploration trend. New results achieved on an international level and the new research methodologies were applied and adopted successfully by the author who has improved them according to the Hungarian relations.

The activity of MÁRTA POLGÁRI relating to the manganese ores has fundamentally joined the comprehensive exploration program of manganese ores organized and headed by GYULA GRASSELLY, member of the Academy, that was the direct continuation of the IGCP Projects No. 111 and 226.

In the first part the geochemical behavior of manganese, the recent situation in manganese exploration, the relationship between black shale facies and Mn accumulation, the geochemical aspects of diagenetic processes related to manganese as well as the formation model of manganese ores in sedimentary environment are reviewed.

The relationship between the Mn accumulation and the anoxic basins, i. e. of the black shale formations represents a special field of exploration. In this field new models concerning the formation of manganese ores have been elaborated (FISCHER, 1981; FORCE-CANNON, 1988; FRAKES-BOLTON, 1984; OKITA, 1987; OKITA et al., 1988;

SCHERIDAN, 1983). These models served as a basis for the working hypothesis of the exploration.

In the second part author presents the results of reambulatory investigations of the Úrkút carbonatic manganese ore and the model of formation adapted on the basis of these results. In the course of interpretation she uses the processes discussed in Part I, and deals with the possible explanations of some peculiarities of the deposit in question.

The new approach answers some questions unsolved so far, related to the peculiarities of the Úrkút deposit. To develop the new model of formation of the carbonatic manganese ore, stable C and O isotope, organic geochemical and chemical (trace element) analyses were carried out as well as the mineral compositions were more exactly determined.

Further, author studies in detail the relationship between the formation of the host black shale of high pyrite and organic matter content and the Mn accumulation.

Analyses were made in the Laboratory for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, at the Department for Mineralogy-Petrology-Geochemistry of the József Attila University at Szeged, in the Komló Laboratory of the National Exploration and Drilling Co., in the reactor of the Technical University of Budapest as well as in frame of the international cooperation (IGCP Projects) in the United States and in Czechoslovakia.

This study is the revised and partly supplemented variety of the theses for C. Sc. of the author. In relation with the upper Liassic carbonatic manganese deposits it is an important stop-gap work and fairly well supplements the chapter of the book *Sedimentology* Vol. III. concerning the manganiferous sediments with the exhaustive investigation of the Hungarian carbonatic manganese deposits.

DR. ZOLTÁN SZABÓ
geologist- and engineer-in chief
Manganese Co. – Úrkút

MANGANESE GEOCHEMISTRY AS REFLECTED BY BLACK SHALE FORMATION AND DIAGENETIC PROCESSES

(General review)

GENERAL GEOCHEMICAL FEATURES OF MANGANESE AND ITS BEHAVIOUR IN SEDIMENTARY ENVIRONMENT

Manganese being geochemically closely related to Fe is a heavy metal, its quantity in the Earth's crust is second, subsequently to Fe. The clark value of Mn is round 0.1%, that of Fe is round 5%, thus the latter has a fifty times greater frequency. The average frequency of Mn in different rocks of the Earth's crust is summarized in Table 1.

Table 1.

Average Mn abundances in crustal rocks (TUREKIAN-WEDEPOHL, 1961)

	Mn (ppm)
Ultrabasics	1620
Basaltic rocks	1500
High Ca granitic rocks	540
Low Ca granitic rocks	390
Syenites	850
Shales	850
Limestones	1100
Deep-sea carbonates	1000

Mn is used first of all in steel alloys. Its economic mining has been carried out in regions of 500-time enrichment as compared to the clark-value, this means an ore of 25 to 50 % Mn (CRERAR et al., 1980).

Mn is the 25th element in the periodic system, it is found in the second side-group with a complete $[Ar]4s^23d^5$ electron configuration (WEDEPOHL, 1980).

In case of the elements here, subsequently to the filling of the electron shell of 4 main quantum number the 3 d shell begins to be filled due to energetic reasons and in case of Mn, in atomic state 5 pieces electrons of

impair spin are found in the 3 d shell out of the 10 possible electrons. The known valences of Mn vary from -III to +VII, nevertheless in the nature only the states of +II and +IV, rarely of III valences exist.

Similarly to the elements in this group the chemical behaviour of Mn is influenced by the splitting of the d shells. In case of Mn due to valence change possibilities the manganese minerals are highly sensitive indicators of the predominating sedimentary environment, and this is why these can be fairly well used to characterize the Eh and pH conditions of the depositional environment.

The formation of manganese beds of economic importance needs the fulfillment of two conditions: - Mn should be considerably enriched as compared to its frequency in the Earth's crust - and it has to be separated from Fe that accompanies it in sedimentary environments, i.e. Fe should not accumulate as compared to its frequency in the Earth's crust (FORCE-CANNON, 1988).

The solubilities of Fe and Mn in aqueous solutions was determined among others by HEM (1963, 1972). Fig. 1. that unifies the two diagrams of HEM, unambiguously shows that both Fe and Mn form oxides or carbonates being insoluble under typical recent oceanic Eh-pH conditions.

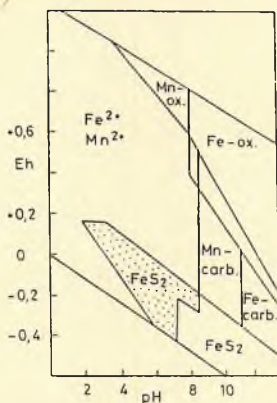


Fig. 1. Solubility relations of Mn and Fe in aqueous system (HEM, 1972)

This is why the concentrations of dissolved Fe and Mn are extremely low in the recent oceans (ppb level). Nevertheless, the diagram also shows that under lower Eh and pH conditions the solubility of both elements will increase. Under Eh-pH conditions that are common in nature, the change of solubility differences of three orders of magnitude can be expected.

In Fig. 1. the difference leading to the separation of the two elements in sedimentary environment, can be seen. In the environment of low Eh the solubility of Fe is very low since Fe-sulfide is precipitating (pyrite formation), the solubility of Mn is high simply because similar insoluble Mn-sulfide does not exist. In this pH-range Fe and Mn are strongly separated (dotted range) since practically the total Fe-amount is precipitated as Fe-sulfide and practically the total Mn-amount remains in solution. The simultaneous increase of the Eh or pH results in Mn-rich and Fe-poor rock.

The separation of Mn from Fe may proceed in two ways. When in the sedimentary basin anoxic conditions prevail and occasionally H_2S is stable in the water column, the separation follows already in water due to the precipitation of Fe-sulfide. In the course of anoxic diagenesis Fe is precipitated as pyrite in the sulfate reduction (SR) diagenetic process, while Mn^{2+} enters and/or remains in solution and will diffuse towards the oxidative/reductive interface. Where the water layer above the sediment is characterized by low Eh the Mn^{2+} remains in solution and enriches the dissolved manganese reserves.

In both cases the separation of Fe and Mn is accompanied by the formation of pyritic mud. The seawater enriched in dissolved Mn^{2+} content and impoverished in Fe plays the role of ore-forming solution. As to the observations, the significant marine sedimentary Mn beds are contemporaneous with black pyritiferous shales (FORCE-CANNON, 1988).

In oxidative or oxygen-poor (dysaerob) environment an other process of Fe-Mn separation can be observed, i.e. the fixation of iron by clay minerals (glauconite, celadonite, nontronite etc.). Glauconite $(K, Na, Ca)_{1-2-2,8}(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_4Si_{7-7,6}Al_{1-0,4}O_{20}(OH)_nH_2O$ occurs usually under fluctuating oxic/anoxic conditions, it is a characteristic low temperature suboxidative microcrystalline mica that reflects peculiar redox environment. Under oxidative conditions it transforms into ferri-oxide, while under anoxic (SR) conditions, in presence of H_2S it transforms as to laboratory experiments into pyrite (BERNER, 1981).

The composition of celadonite is nearly the same as that of glauconite, only the tetrahedral groups have less Al-content and its behaviour is probably similar to that of glauconite. Its behaviour under sedimentary conditions are hardly known. The investigation of spatial relationship between the so-called green-clays and Mn-indications as a possible tool of field exploration for manganese ores has come to the limelight in the nineties (OSTWALD, 1990).

The Fe-Mn fractionation is not necessarily accompanied by spatial separation since this latter process needs lateral flow and peculiar Eh-pH conditions.

Main types and formation processes of Mn accumulation of sedimentary, marine origin

The two basic environmental types of marine Mn accumulations are as follows:

1. Mn accumulation in oxidative environment:

1.1. (deep)sea manganese nodules (Jurassic calcareous Fe-Mn concretions, nodules (Bakony Mountains, Hárskút-Gyenespuszta, Közöskút trench),

1.2. Fe-Mn encrustations (hardground), (Jurassic Fe-Mn encrustations, Bakony Mountains).

Low sedimentation rate, strong bottom currents and oxidative basement are the conditions of formation of both types of Mn accumulation.

The source of Mn may be continental detritus, volcanic-hydrothermal process, weathering and/or dissolution of igneous rocks of the basement or the seawater itself (CRONAN, 1980).

In case of nodules and Fe-Mn encrustations the processes of formation are different. In case of nodules a so-called diagenetic process is generated as a result of migration of Mn^{2+} ions dissolved in the more reductive zones of the sediment and of the subsequent oxidation and precipitation of Mn^{4+} (GLASBY, 1970; Fig. 2a). In case of Fe-Mn encrustations only the precipitation directly from seawater may follow due to the hardground (hydrogenetic formation; Fig. 2b; MANHEIM-LANE BOSTWICK, 1989).

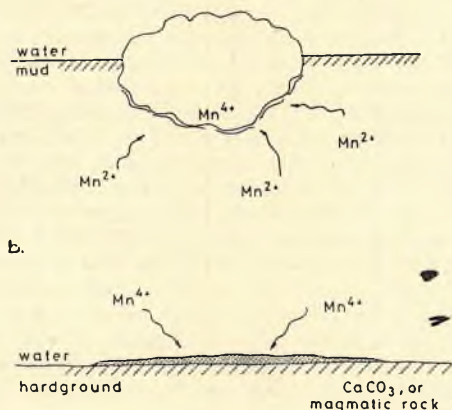


Fig. 2a. Diagenetic Mn-accumulation, Mn-nodule formation

Fig. 2b. Hydrogenetic Mn-accumulation, formation of Fe-Mn-encrustation (MANHEIM-LANE BOSTWICK, 1989)

In case of nodules a complex process can also be generated, i.e. from below the diagenetic, from above the hydrogenetic accumulation proceed.

2. Mn accumulation in oxygen-poor (dysaerob) and/or anoxic environment:

2.1. during sediment accumulation the basement is oxidative but due to the high sedimentation rate and to the buried organic matter (C_{org}) the conditions turn to anoxic during diagenesis (e.g. the Oligocene Mn indication in the Eger-Demjén region).

2.2. Mn accumulations related to anoxic sedimentation (e.g. the Jurassic carbonatic Mn mineralization of the Úrkút-Eplény region, the Jurassic of the Gerecse Mountains, Tölgyhát quarry).

Reduction possibilities of the Mn^{4+} ion in sedimentary environment

In sediments of high organic matter and sulfide content different Mn^{4+} → Mn^{2+} reduction possibilities exist and the reducing media may be also different (Fig. 3).

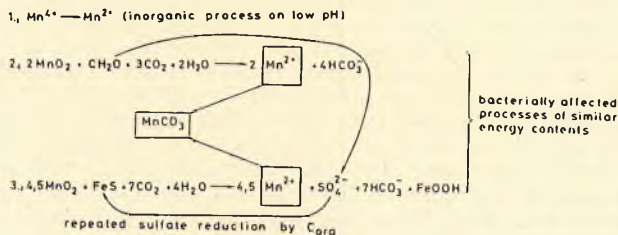
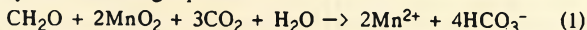


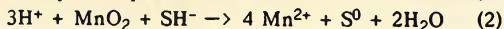
Fig. 3. Reduction possibilities of the Mn^{4+} ion in sedimentary environment (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1980; COLEMAN, 1985; ALLER-RUDE, 1988)

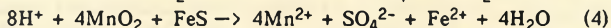
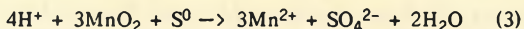
In sedimentary systems the possibilities of formation of the Mn^{2+} ion are as follows:

- redox instability (in anoxic environment the Mn^{4+} is reduced to Mn^{2+} in the inorganic process),
- C_{org} oxidation by bacterially affected Mn^{4+} reduction that can be described by the following equation:



- in anoxic environment the oxidation of FeS_2 (FeS), i.e. unstable ferromonosulfides by bacterially affected solid state Mn^{4+} reduction that can be summarized by the equations after ALLER-RUDE (1988):





As a result of metal reduction this mode of sulfur oxidation produces pH increase and alkalinity decrease (production of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$) due to relative proportions of consumption and to the precipitation of MnCO_3 . The process of oxidation is prograding in time, its proportion depends on the available quantity of metal oxide.

The first and second processes are well-known, the third, however, should be dealt with in detail.

In the course of physical (waves, storms etc.) or biological (bioturbation) processing of marine sediments the metal oxides get often into touch with solid or dissolved sulfides. ALLER-RUDE (1988) verified and characterized experimentally these mixing processes. As to their observations the reduction of Mn^{4+} due to bacterial effect and the oxidation of the solid state sulfide (FeS) are common in the varied C_{org} -rich shelf sediments. This process is common where the metal oxide gets close to the sulfide zones (e.g. hydrothermal sulfide precipitations). The reaction occurs as a part of bacterial metabolic processes in presence of chemolithotrophic microorganisms. During this process remarkable quantities of sedimentary sulfide can be oxidized and Mn^{4+} can be reduced. It has been evidenced that Fe-oxide does not take part in processes of this type.

The relative role of S-based (lithotrophic) and C-based (heterotrophic) Mn reduction in marine sediments has been unknown so far, the free energy content of the two bacterially defined processes, however, is rather similar. In harmony with measurements the oxidation of S^{2-} by Mn^{4+} requires stoichiometrically a $\text{Mn}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio of 4:1. Based on the actual proportions of Mn reduction about 20% of sulfur totally reduced by Mn can be oxidized. The sulfide formed originally as a result of sulfate reduction is transformed into sulfate again in the course of Mn reduction, that means an oxidizing agent to C_{org} in the system.

In marine sedimentary environment only a negligible amount of S partaking in the processes derives from the decomposition of the organic matter, its main mass derives from the sulfate content of the seawater.

Role of marine environment and diagenetic processes in the accumulation of Mn

The new, geochemistry-based classification of sedimentary rocks was prepared in the past few years. This classification distinguishes these formations on the basis of processes proceeding in them and of peculiarities of diagenetic minerals formed during the burial (BERNER, 1981; RAISWELL-BERNER, 1985; COLEMAN, 1985). These studies served as a basis to this review.

To understand the complexity and mutual interaction of diagenetic processes (and this is indispensable to interpret the peculiarities of sedimentary Mn accumulation) a short review of diagenetic reaction cannot be neglected.

From the aspect of accumulation of Mn, i.e. of large-scale carbonatic accumulation of it the rapid burial on the oxidative basement and the environment of high sedimentation rate are the most important factors. Under special conditions the phenomenon may occur that though the sediment surface is not oxidative but rather poor in oxygen or anoxic, the slight thickness of the anoxic layer and the simultaneous rapid burial allow the accumulation of oxidative components (e.g. Mn-oxihydroxide precipitation) in the sediment.

In case of slow burial on oxidative basement the deposited organic matter is decomposed already on the basement, thus in the course of diagenesis the oxidic components (Mn-oxide, Fe-oxide etc.) remain unchanged, the Mn and Fe inflowing in bivalent form will be oxidized. This environment is the main field of accumulation of marine Mn-nodules and Fe-Mn encrustations. No large-scale accumulation of Mn can be expected on anoxic basement, the Eh-pH conditions characteristic of this environment result in the considerable accumulation of Mn in solution, occasionally on carbonatic basement the Mn^{2+} may substitute the Ca-ion, thus manganiferous calcite, i.e. manganocalcite is formed (manganiferous limestones are widespread in the Jurassic in the Tethyan realm).

In oxygen-poor, dysaerob-anaerob sediment the C_{org} diagenesis proceeds through peculiar reactions of definite sequence, this is determined by the free energy of reactions and by the concentration of the electron acceptors (IRWIN et al., 1977; FROELICH et al., 1979; COLEMAN, 1985). In this sequence (Table 2) the reactions generate mineral and/or isotopic features that are determined by the chemical medium in which the reactions proceed.

C and O isotopic data of manganiferous and Mn-free carbonates show that the mineralization of Mn as well as the oxidation of C_{org} by Mn reduction can be realized under oxygen-poor conditions. These results can be used in the development of mineralization model of the Űrkút manganese bed.

Specifications of diagenetic processes serve as an aid to understand the mechanism of mineral segregation and zonation in oxygen-poor basins.

Diagenetic processes can be characterized by the joint investigation of minerals generated during and preserved after diagenesis. The quality, trace element composition and stable isotope characteristics of the jointly occurring diagenetic minerals provide basic information on the processes proceeding in the sediment collector.

Sediment is a mixture of water, of water-dissolved compounds (SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+}) of inorganic detritus (Mn-oxide, Fe-oxide, silicates, carbonates, clay minerals etc.) and of organic matter, that turns

Table 2.
 Decomposition reactions of the organic matter in sequence of decreasing energy production (FRÖELICH et al., 1979;
 BERNER, 1980; COLEMAN, 1985)

P r o c e s s			ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)			
Environment	Diagenetic zone	Zone code	Fröelich et al. (1979)	Berner (1980)	Coleman (1985)	
Oxic	Aerobic oxidation	OX	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-530	-475 (1)	-530
	Nitrate reduction	NR	a) $\text{SCH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SCH}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$	-460 -505	-448 (2)	-460 -505
	Manganese reduction	MnR	$\text{CH}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-485 -515	-349 (3)	-480 -515
Suboxic	Ferric iron reduction	FeR	$\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-220 -235	-114 (4)	-220 -235
	Sulphate reduction	SR	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-65	-77 (5)	-65
Anoxic	Methanogenesis	Me	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-60	-58 (6)	-60
	Decarboxylation	D		-60		-60

* CH_2O : organic matter

** ΔG^0 : free energy

to be unstable after burial. Among the components of the sediment only the organic matter is reducing agent. The quality and quantity of organic matter (i.e. its reactivity) as well as the proportion of the other components are of decisive importance from the aspect of diagenetic processes. C_{org} is represented by two kinds of components: on the one hand a more or less decomposed less reactive matter deriving from the continent, and a highly reactive matter being generated in the sea, on the other.

The other decisive factor determining the diagenetic processes is the measure of burial and it bears great significance from two aspects, as well. First: in case of suitably rapid burial the depositing C_{org} is unable to be oxidized, thus in the sediment an oxygen-poor state develops. Second: the quantity of certain dissolved reagents (e.g. dissolved oxygen, sulfate and nitrate ions) of the diagenetic processes changes down to certain depth due to the diffusion supply from the overlying water column but the quantity of the solid detrital phases remains unchanged. Diffusion is determined by the decrease of the oxidizing agent and by the rate of burial. Subsequently to the burial, parallel with the decreasing oxygen content a reaction sequence following the decreasing state of free energy is generated (Table 2). Subsequently to the consumption of dissolved oxygen, there is no equilibrium in the system if there remained C_{org} . The third very important factor determining the diagenetic processes is the presence of bacteria in all reactions. The processes of bacterial metabolism that produce the highest free energy when using 1 mole organic carbon denote competitive advantage and predominate in the decomposition of available C_{org} till the supply of oxidizing agent is over. Subsequently to this the next most favourable process follows. The role of bacteria has been not clear only in the reduction of Fe^{3+} reduction (FeR) and this one of the possible explanations for the behaviour of Fe.

Role of Fe in the sedimentary system

Fe plays an important role in the system that is of decisive significance from the aspects of Mn accumulation and carbonate stability.

Based on the diagenetic zonation it is obvious that reactions follow each other not always in the regular sequence. FeR may follow in a peculiar zone as a result of which siderite is formed. Nevertheless, Fe^{2+} is available during the duration of burial promoting in this manner the pyrite formation and the formation of Fe-dolomite following in the subsequent zones.

It is known that on the basis of relative stabilities the calcite and FeS_2 are stable beside each other, but are unstable in presence of $FeCO_3$ and H_2S :



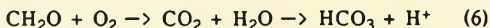
Thus, in this way the Fe-carbonate formation in the Me (methanogenesis) and D (decarboxylation) zones cannot be explained.

As to the investigations in this field the ferri ion survives one way or another the reduction zone where in harmony with the thermodynamic equilibrium it ought to react and is reduced actively only later. The mechanism preserving the ferri iron is not clear yet, but two possibilities have to be taken into account:

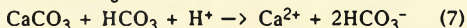
- a) microbiological relations (e.g. at ambient temperature, in presence of dissolved SO_4^{2-} and C_{org} it is stable without bacteria),
- b) the mobility of Fe^{3+} and C_{org} is problematic, thus their reaction needs some preconditions, e.g. the dissolvable C_{org} has to be transported to the Fe and the ferriferous mineral has to be weathered (this difficulty does not exist in case of Mn-oxihydroxide that is a gel of high water content).

The role of FeR in carbonate precipitation

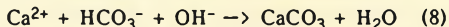
Seawater is buffered by weak acids and bases, thus the pure products of diagenetic reactions may displace the existing equilibrium both towards carbonate precipitation and towards their dissolution. This equilibrium is highly sensitive. Really, in case of poorness in carbonate of the sediment not its lack but rather the prevention of precipitation or re-dissolution are responsible for the predominance of clayey phases. Under aerob conditions it follows:



In aqueous system the introduction of CO_2 does not cause necessarily carbonate precipitation since the dissolved CO_2 first dissolves the Ca-carbonate as soluble bicarbonate, or reduces the pH. The final effect of (6) in presence of CaCO_3 :



In presence of Ca^{2+} ion the bicarbonate is precipitated in alkaline environment:



Equations (7) and (8) are the buffer equations of carbonate formation.

When reviewing the series of diagenetic reactions it becomes clear that only the reactions of the suboxidative zone produce the conditions (OH^- formation) under which carbonate may precipitate (Table 3).

Due to the low proportion of FeR only the MnR (Mn reduction zone) and NR (nitrate reduction zone) are efficient in pelagic or non-marine environments under low sedimentation rate.

Table 3.

Mass balance for reaction of one mole organic carbon ($\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^-$) in successive zones (COLEMAN, 1985)

Environment	Zone	Oxidant	Products (excluding HCO_3^- and H_2O)		
oxic	OX	O_2	-	-	$+\text{H}^+$
sub-oxic	NR	NO_3^-	N_2/NH_3	$+\text{OH}^-$	-
	MnR	2MnO_2	2Mn^{2+}	$+3\text{OH}^-$	-
	FeR	$2\text{Fe}_2\text{O}_3$	4Fe^{2+}	$+7\text{OH}^-$	-
anoxic	SR	0.5SO_4^{2-}	0.5S^{2-}	-	$+\text{H}^+$
	Me	-	0.5CH_4	-	$+0.5\text{H}^+$
	D	-	R-CH_3	-	$+\text{H}^+$

Relationship between Fe and sulfate reduction

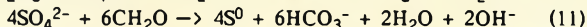
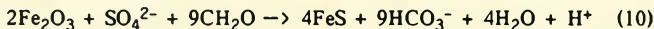
The temporal relationship between Fe and sulfate reduction zone are of great importance from the aspect of diagenetic processes of the sedimentary system.

In the first case FeR precedes the SR, i.e. a thermodynamically defined reaction sequence follows. In the course of FeR FeCO_3 is formed, but H_2S developing in the course of the subsequent SR reacts with siderite while pyrite is formed:



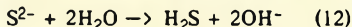
Thus, finally pyrite and Fe-free carbonate are formed whilst siderite disappears from the system. This follows also when during FeR H_2S inflow takes place from everywhere.

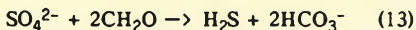
In the second case FeR and SR follow simultaneously. Then, in addition to pyrite formation, carbonate dissolution follows due to the pH reduction:



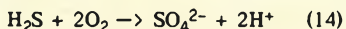
The two reduction processes affect each other.

In the third case no FeR, only SR exists. This follows when the quantity of reactive Fe is low, so Fe will be consumed when SR follows. In this case sulfide does not precipitate and H_2S being gaseous will leave the system:





The developing H_2S being gaseous may migrate as far as possible in the sediment transmitting in this manner the effects of SR. Far of the locality of formation the H_2S may occur in other sediments also as strong reductive medium. When meeting ferro ions, the H_2S produces disseminated pyrite mineralization, and when getting oxidative environment and reacting with O_2 the reaction follows:



i.e. it is oxidized to sulfate that will considerably reduce the pH and causes considerable carbonate dissolution. Instead of SR and in harmony with equation (13) subordinately Fe-free carbonate may precipitate.

In the fourth case FeR follows subsequently to SR. Due to the reduction of surviving Fe^{3+} and to the formation of bicarbonate, in the Me or D zones Fe-dolomite and Fe-ankerite will form subsequently to the SR zone. In seawater the precipitation of calcite is most probable since the sulfate content of seawater hampers the dolomite precipitation in spite of the considerable Mn-content. In the SR-zone the sulfate quantity is strongly decreased, thus dolomite may precipitate. In lack of Fe the carbonate may dissolve in the Me- and D-zones. In the Me-zone the equation of FeR is as follows:



Fe^{2+} developing in the delayed FeR zone enters often the structure of clay minerals.

Based on the Fe-content and isotopic characteristics the main features of diagenetic carbonates are summarized in Table 4. $\delta^{13}\text{C}$ may vary with the sedimentation rate due to diffusion (HCO_3 supply).

Table 4.

Main features of diagenetic carbonates on the basis of Fe-content and $\delta^{13}\text{C}$ values
(COLEMAN, 1985)

Diagenetic zone	Fe content of carb.	$\delta^{13}\text{C}$	Type of carbonate
MnR	-	(-)	MnCO_3
FeR	-	(-)	FeCO_3
SR	-	(-)	+ FeS_2
Me	no data	(+)	Fe-dolomite Fe-ankerite
D	+	(-)	Fe-dolomite Fe-ankerite

Parameters of carbonate precipitation and dissolution

Under anoxic conditions the carbonate precipitation needs Fe of sufficient quantity. As it was mentioned above, in lack of Fe free H_2S is formed in the marine pore water that transmits the reduction capacity of C_{org} into other zones, thus the pH-decreasing capacity of the SR-zone occurs elsewhere. This means that in lack of Fe the carbonate dissolution is characteristic of the system and in the Me and D zones carbonate may precipitate only by the reduction of Fe^{3+} .

As to COLEMAN (1985) in diagenetic environment the carbonate position is determined by two factors: the quantity of the available reducible Fe^{3+} and the suitable proportion of the reaction characteristic of the diagenetic process, i.e. the proportion of Fe^{3+} reduction relating to the reaction of the given zone. Denoting the Fe reduction quotient by p , the following equation can be formulated by definition:

$$p_z = \ln(8r_{FeR}/r_z) \quad (16)$$

where r_z and r_{FeR} denote the proportion of the consumed C_{org} in the zones z and FeR ($z = SR, Me$ etc.).

When p_z is negative, the measure of relative FeR will be low, when p_z is positive the measure of relative FeR is higher.

The factor 8 means $p_{SR} = 0$, i.e. the quantity of reduced Fe is just sufficient to the formation of FeS (probable condition).

Development, preservation and significance of the suboxidative zone

The suboxidative zone develops between two much more important zones, i.e. between the oxidative and SR zones and can be considered as a region of confrontation. The interface between the two zones changes as a function of time and may cross several times certain parts of the sediment. Minerals formed during early diagenesis are microcrystalline due to the variability of the geochemical environment.

The number of reactions that may follow during diagenesis is rather great and the geological environment defines the presence or absence of certain reactions. From the aspect of the developing diagenetic minerals the marine or freshwater character of the sedimentary environment is decisive due to the different ionic composition of the starting solution.

The inhomogeneous distribution of C_{org} in the sediment is important ("dead cat in the mud") since this results in considerable local diagenetic activity and diffusion processes. Concurrence of pore waters of different features or episodic events may cause severe changes in the sedimentary system.

MODEL OF Mn MINERALIZATION RELATED TO ANOXIC FORMATIONS ("BATHTUB RING" MODEL)

The formation of marine sedimentary Mn deposits is an interfacial precipitation model, the so-called "bathtub ring" model elaborated in 1983 and improved in 1988 by FORCE and CANNON. From the aspect of the Úrkút mineralization the application of this model seems to be most favourable. The model does not presume volcanic or hydrothermal effects in the close neighbourhood of Mn mineralization but does not exclude these possibilities and is highly concordant with the geochemical peculiarities of Mn. The most important characteristics of the model are summarized in Fig. 4.

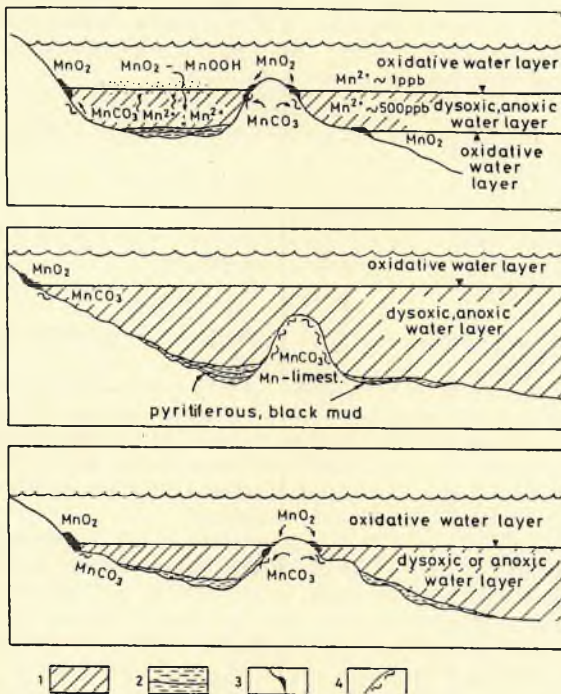


Fig. 4. The "Bathtub ring" model of Mn-mineralization related to anoxic formations (FORCE-CANNON, 1988). 1. oxygen-deficient water layer; 2. black, pyritic mud; 3. Mn-oxihydroxide; 4. manganiferous limestone (MnCO₃)

The model presumes an oxygen-poor anoxic water layer developed due to certain reasons (transgression, climate, tectonics, lack of currents, stratification of water etc.) in certain parts of the sediment collector, in which the dissolved Mn content considerably increases (500 ppb) while Fe is precipitating in form of sulfide resulting in the water poor in Fe. In the intersection of the interface of oxygen-poor and oxygen-rich water layers and of the basement (margins) first of all Mn-oxide mineral will accumulate. Accumulations are characteristically bound to the periods of high sea levels. These periods are decisive importance from the aspect of development and extension of anoxic features and can be related to the oceanic anoxic event. The development of oceanic anoxic event can be related to the igneous activity of active oceanic ridge and to the transgression caused by it, further to the changed current systems and to the generation of stratified water layers (ARTHUR-PREMOLI SILVA, 1982; FISCHER, 1981; FORCE, 1984; JENKYN, 1985; JENKYN et al., 1985; SCHLANGER-JENKYN, 1976; JENKYN, 1988).

If pore water is reductive enough, the Mn^{2+} is stable in aqueous solution. Chemical gradients result in the diffusion and advection of Mn^{2+} towards the reductive/oxidative interface where it will precipitate main in form of oxide. In the basin centre the Mn-oxihydroxide precipitation following continuously at the interface of the oxygen-poor and oxygen-rich zones does not play always important role since precipitation may be dissolved when falling down into the oxygen-poor layer. Nevertheless, in case of coincidence of peculiar conditions, i.e. when the anoxic water layer becomes thin (regression) and the sedimentation rate increases, the Mn-oxide-hydroxide accumulation may follow.

Nevertheless, in the formation environment described above no large-scale Mn carbonate formation can be expected.

Mn carbonate may form as chemical sediment by direct precipitation from seawater, as diagenetic product or on carbonate basement through the substitution of Ca^{2+} ions by Mn^{2+} ions. In the precipitation of Mn-oxide-carbonate the pH, Eh and pCO_2 play predominating role. The Mn-oxide facies is primarily sedimentary facies, while the Mn-carbonate facies is mainly early diagenetic. Nevertheless, Mn-carbonate may predominate also where both facies are stable since the precipitation of Mn-oxide may be very slow.

The model of FORCE-CANNON (1988) is directly unsuitable to interpret the genesis of mainly carbonatic sedimentary Mn mineralizations of numerous localities of the world. Based on recent analogies and on the thorough investigation of older deposits, the direct $MnCO_3$ precipitation model can be applied only in case of indication of smaller extension (Fig. 5). In this case the Mn^{2+} ion is precipitating directly from seawater or pore water as carbonate. In case of precipitation from seawater the C isotope character is 0‰ PDB (Pee Dee Belemnite, Cretaceous standard), in case of precipitation from pore water, however, greater negative values

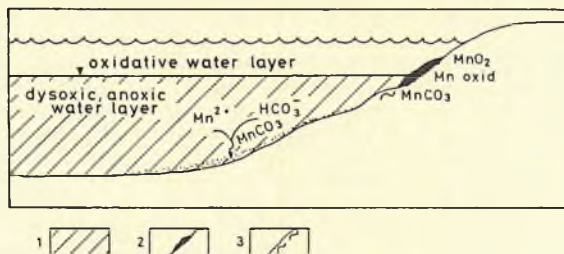


Fig. 5. Model of direct MnCO_3 -precipitation (OKITA, 1987). 1. oxygen-deficient water layer; 2. Mn-oxihydroxide; 3. manganiferous limestone (MnCO_3)

may occur as a result of the effect of diagenetic processes. The diagenetic models used by OKITA (1987) to the Molango (Mexico) MnCO_3 mineralization can be applied with greater success (static and transgressive ones, see Figs. 6a and b).

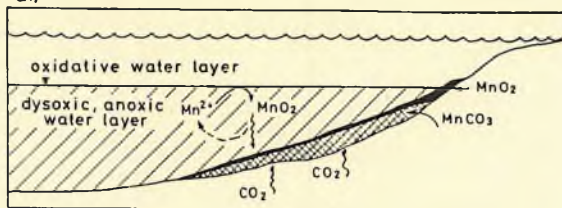
In case of the static diagenetic model the redox surface remains stable. The dissolved Mn^{2+} ion diffuses in the anoxic water layer towards the oxidation boundary where it precipitates in form of Mn-oxihydroxide, fall down to the sea bottom, becomes reduced and reacts with bicarbonate available from the decomposition of the organic matter and so MnCO_3 will form. In this case the character of C isotope ratio is decreasing (negative), i.e. it will be isotopically light due to the mingling of marine ($0^\circ/\infty$) and organic bicarbonate (negative) sources.

As to the transgressive diagenetic model the redox surface changes as a function of time during Mn mineralization, otherwise the process is similar to the static case. Due to the change of the redox surface the MnCO_3 formed earlier may be oxidized, while Mn-oxihydroxide may be partly or totally re-dissolved (Fig. 6b).

It is essential in the diagenetic models that Mn is precipitated primarily in form oxide-hydroxide and accumulates together with clays, detrital sediments and organic matter. In the early diagenetic processes the Mn-oxihydroxide is reduced and is precipitated as MnCO_3 . As a result of material supply from the upward current zones the Mn accumulation zones of the oxidative basin marginal parts display considerable organic matter productivity, as well (siliceous microfossils in the ore material).

The result of both model varieties is a very fine-grained precipitation-from oversaturated solutions that cannot be petrographically separated from each other. Chemical differences between the direct and static-transgressive diagenetic varieties may exist, i.e. in the heavy metal content adsorbed by Mn-oxide.

a.)



b.)

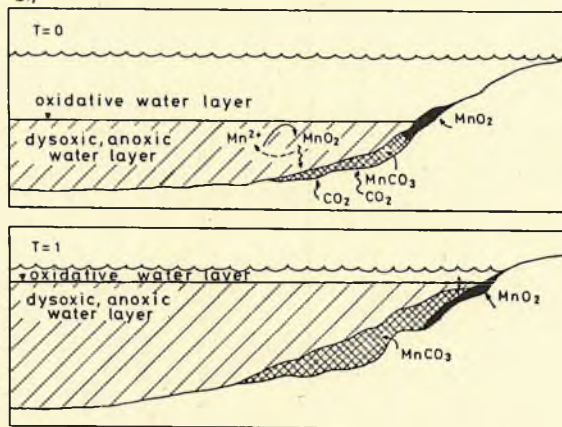


Fig. 6a. Static-digenetic model of MnCO_3 formation (OKITA, 1987)
 Fig. 6b. Transgressive-digenetic model of MnCO_3 formation (OKITA, 1987).
 1. oxygen-deficient water layer; 2. Mn-oxihydroxide; 3. Mn-carbonate

REFERENCES

- ALLER, R.C.-RUDE, P.D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by Mn and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 751-765.
- ARTHUR, M.A.-PREMOLI SILVA, I. (1982): Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys: In: S.O. SCHLANGER and M.B. Cita (Ed), *Nature and Origin of Cretaceous Carbon-rich Facies*, Academic Press, London, 7-54.
- BERNER, R.A. (1980): *Early Diagenesis - A Theoretical Approach*, Princeton Univ. Press, Princeton, 241.
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sed. Petr.*, 51, 2, 0359-0365.
- COLEMAN, M.L. (1985): Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 315, 39-56.
- CRERAR, D.A.-CORMICK, R.K.-BARNES, H.L. (1980): Geochemistry of manganese: an overview. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): *Geology and Geochemistry of Manganese*. 1., Akadémiai Kiadó, 293-334.
- CRONAN, D.S. (1980): *Underwater Minerals*. Academic Press, London, 362.
- FISCHER, A.G. (1981): Climatic oscillations in the biosphere. In: M. Nitecki (Ed): *Biotic Crises in Ecological and Evolutionary Time*, 101-131.
- FORCE, E.R. (1984): A Relation Among Geomagnetic Reversals, Seafloor Spreading Rate, Paleoclimate and Black Shales. *EOS*, 65, 3, 18-19.
- FORCE, E.R.-CANNON, W.F. (1988): A depositional model for shallow marine manganese deposits around black shale basins. *Econ. Geol.*, 83, 93-117.
- FRAKES, L.A.-BOLTON, B.R. (1984): Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history. *Geology*, 12, 83-86.
- FROELICH, P.N.-KLINKHAMMER, G.P.-BENDER, M.L.-LUEDTKE, N.A.-HEATH, G.R.-CULLEN, D.-DAUPHIN, P.-HAMMOND, D.-HARTMAN, B.-MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of C_{org} in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1091.
- GLASBY, G.P. (1970): *The Geochemistry of Manganese Nodules and Associated Pelagic Sediments from the Indian Ocean*. Ph.D. Thesis, Univ. of London, 674.

- HEM, J.D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation: U. S. Geological Survey, water Supply Paper, 1667 A. 41.
- HEM, J.D. (1972): Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. Geological Society America Bull., 83, 443-450.
- IRWIN, H.-CURTIS, C.-COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of C_{org} -rich sediments. Nature, 269, 209-213.
- JENKYN, H.C. (1985): The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. Geol. Rundschau, 74, 3, 505-518.
- JENKYN, H.C. (1988): The Early Toarcian (Jurassic) Anoxic Event Stratigraphic, Sedimentary, and Geochemical Evidence. Amer. Journ. of Sci., 288, 101-151.
- JENKYN, H.C.-SARTI, M.-MASETTI, M.-HOWARTH, M.K. (1985): Ammonites and stratigraphy of Lower Jurassic black shales and pelagic limestones from the Belluno Trough, Southern Alps, Italy. Eclogae geol. Helv., 78, 2, 299-311.
- MANHEIM, F.T.-LANE-BOSTWICK, C.M. (1989): Chemical composition of ferromanganese crusts in World Ocean: A review and comprehensive database. Open-File Report, 89-020, U. S. Dept. of the Interior Geological Survey.
- NYILASI, J. (1975): Inorganic chemistry, Gondolat Kiadó, 275.
- OKITA, P.M. (1987): Geochemistry and Mineralogy of the Molango Manganese Orebody, Hidalgo State, Mexico. Doktori értekezés, 285.
- OKITA, P.M.-SHANKS, W.C.III. (1988): $\delta^{13}C$ and $\delta^{34}S$ trends in sedimentary Mn deposit, Molango (Mexico) and Taojiang (China): Evidence for mineralization in closed system. Abstr., I. A. S., Symposium, Beijing, 188-189.
- OKITA, P.M.-MAYNARD, J.B.-SPIKER, E.C.-FORCE, E.R. (1988): Isotopic evidence for organic matter oxidation by Mn reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore. Geochim. et Cosmochim. Acta, 52, 2679-2685.
- OSTWALD, J. (1990): Glauconite formations as a factor in sedimentary manganese deposit genesis. Abstr., 8th IAGOD Meeting, Ottawa, Canada, 1990, A91.
- POLGÁRI, M. (1991): Mn geochemistry exemplified on the Úrkút occurrence and on several Hungarian Mn indications. PhD. Thesis, manuscript. Library of H.A.S.
- RAISWELL, R.-BERNER, R.A. (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. Am. Jour. Sci., 285, 710-724.
- SCHERIDAN, R.E. (1983): Phenomena of pulsation tectonics related to the breakup of the eastern N-American continental margin: Res. Rep. DSDP., 76, 897-909.
- SCHLANGER, S.O.-JENKYN, H.C. (1976): Cretaceous Oceanic Anoxic Events: causes and consequences. Geologie en Mijnbouw, 55, 3-4, 179-184.
- TUREKIAN, K.K.-WEDEPOHL, K.L. (1961): Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 175-192.
- WEDEPOHL, K.H. (1980): Geochemical behaviour of Manganese. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): Geology and Geochemistry of Manganese. 1, Akadémiai Kiadó, 335-353.

MODEL OF FORMATION OF THE CARBONATIC MANGANESE ORE OF ÚRKÚT

EXPLORATION PRELIMINARIES OF THE MANGANESE ORE OF ÚRKÚT

The mining of the Úrkút manganese ore started in the thirties and has continued to our days. The first description of mineralization is bound to BÖCKH (1874). Subsequently to this description geological, ore geological, stratigraphic, petrological and paleontological investigation have been carried out in the region (MEINHARDT, 1921; MARSCHALKO, 1926; FÖLDVÁRI, 1932; SIDÓ, 1952; SIDÓ-SIKABONYI, 1953; VADÁSZ, 1952, 1960; SIKABONYI, 1954; GRASSELLY, 1960; GRASSELLY-CSEH-NÉMETH, 1961; NOSZKY, 1961; GÉCZY, 1968, 1970, 1972, 1973, 1984).

In the region SZÁDECZKY-KARDOSS carried out geochemical and genetic investigations (1955). SZABÓ-DRUBINA (1957) determined the mineralogical characteristics, the qualitative composition of detrital grains and heavy minerals. NEMECZ (1958) and GRASSELLY (1960) continued the geochemical and mineralogical investigation of the carbonatic and oxidic manganese ore, the first trace element analyses were carried out also at that time. In the sixties, and later in the eighties mansided mineralogical-petrological, sedimentological, ore geological and stratigraphic investigations were carried out on the Úrkút manganese deposit (KONDA, 1964; GRASSELLY, 1968; CSEH-NÉMETH-GRASSELLY, 1966; CSEH-NÉMETH-GRASSELLY-KONDA-SZABÓ 1980; SZABÓ-GRASSELLY, 1980; GRASSELLY-SZABÓ-CSEH-NÉMETH, 1981; POLGÁRI, 1983).

Since the sixties the genesis of the deposit and the source of Mn have come to the limelight. CSEH-NÉMETH (1958, 1965, 1967) and KONDA (1970) explained the accumulation of Mn by inflow from the terrestrial parts of the tropical archipelago, and probably by the erosion of mostly crystalline rocks that existed at that time between the Mecsek and Transdanubian Central Mountains. As to VÁMOS (1968) the dissolution of Mn proceeded in inundated soils and bogs due to intense bacterial activity. VENDEL-KISHÁZI (1969) presumed a river mouth region here and related the Mn accumulation to this formation. At the beginning of the seventies the formation was interpreted by the so-called seamount theory (GALÁCZ-VÖRÖS, 1972). As to SZABÓ (1971) the Mn-basin does not verify the zonal built-up of seashore mineralization (vertical facies change) and derived the Mn from the weathring of Liassic limestones. In

1977 SZABÓ raised the issue of endogene origin, i.e. Mn could be transported by hydrothermal solution ascending along deep faults.

None of these theories concerning the genesis are evidenced since the features of the deposit contradict to these theories. The qualitative change of detrital grains of the deposit queries the presence of rock on the surface from where the Mn could be derived (SZABÓ-DRUBINA 1957, 1959, 1961). The Mn mineralization formed in pelagic environment, the presence of bog and river-mouth could not be evidenced. The generation of mineralization of such great mass cannot be presumed from the weathering of Liassic limestones. Contradictions relating to the endogenic origin will be dealt with in subsequent chapters.

GEOLOGICAL SETTING OF THE MANGANESE MINERALIZATION

The stratiform marine sedimentary manganese mineralization of Úrkút lies in a basin of 4-6 km width, 12 km length, in a direction of NE-SW (Figs. 7, 8). The ore reserve of economic importance covers an area of 8 km² (GRASSELLY et al., 1981). The carbonatic Mn ore reserve amounts to 125 Mt. Recently mining operations are carried out in posteriorly oxidized manganese ore in the region of Nyíres, in the Kislőd field.

Mn accumulation begins on Liassic limestone with the formation of thin (several cm) greenish-brown clay-marl of high pyrite and organic matter content, in the basin centre with complete formation that wedges towards the margins. At the boundary of the underlying limestone and of the clay-marl phosphorite nodules and cherty nodules are characteristic.

The carbonatic manganese ore occurs in two horizons. The main bed is 8 to 12 m thick, this is overlain by an about 25 m thick dark thin-stratified radiolarian clay-marl of high pyrite and organic matter content, then a 2 to 4 m thick Mn-carbonatic layer follows (the so-called bed No. II), that is overlain again by dark-grey laminated pyritiferous C_{org}-rich clay-marl. In the upper horizons the occurrence of radiolarite-chert is characteristic. The formation is covered by Dogger carbonatic sediments (limestone, lime-marl). The Jurassic formation is unbroken only at Úrkút, in the surroundings it is incomplete, i.e. Úrkút represents the deepest part of the basin. Unconformities are sometimes so remarkable (Kakastaraj, Hajag group, Fig. 9) that the periodical drying of these parts cannot be excluded (SZABÓ, oral communication, 1990).

As regards the structure of the Úrkút Mn-carbonate – radiolarian clay-marlstone, it is a stratiform bed consisting of the alternation of layers of several mm more abundant in carbonate, organic matter and clays. In the carbonatic layers echinoderm and radiolarian fragments accumulate. This structure indicates cyclic sedimentation that can be probably traced back to seasonal, climatic reasons, because in surface waters the plankton

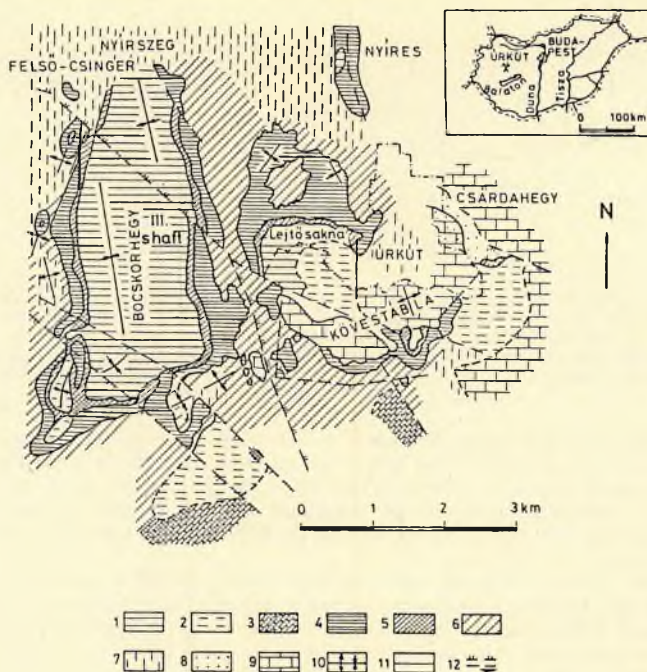


Fig. 7. Geology of the Úrkút region (CSEH-NÉMETH et al., 1980). 1. Mn-carbonate ore of complete formation; 2. Mn-carbonate ore of incomplete formation; 3. limestone; 4. Mn-oxide ore; 5. transitional zone between the Mn-carbonate and Mn-oxide ores; 6. redeposited Mn-ore; 7. eroded area; 8. iron-manganese ore bed at Csárdahegy; 9. limestone bedrock cropping out at the surface; 10. anticline, syncline; 11. flexure; 12. fault

productivity was periodically very strong (MINDSZENTY-GALÁCZ, 1989). In the oxygen-poor water the traces of cyclic sedimentation were preserved in lack of bioturbation.

The oceanic anoxic event is characterized in general by the formation of more clayey strata, but their presence does not always reflect anoxic formation conditions.

As to the thin-section texture studies of MINDSZENTY (1987) carried out carbonatic manganese ore in the first phase early diagenetic calcite

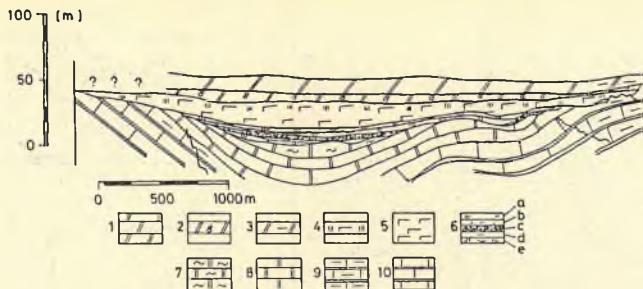


Fig. 8. Sketch geological profile of E-W direction of the Úrkút basin (SZABÓ—GRASSELLY, 1980). 1. greenish-grey limestone, calcareous marl; 2. ammonite-bearing marl; 3. red ammonitic or crinoidal limestone; 4. Mn-carbonate bed No. II; 5. radiolarian clay marlstone; 6. completely developed Mn-carbonate main bed; 7. greenish-grey lime-marl; 8. red cherty crinoidal limestone; 9. limestone of Hierlatz-type; 10. rhynchonellid siliceous limestone

fillings were generated. The early cementation preserved the calcitized radiolarians, then calcite was substituted by rhodochrosite. Thus, originally biogenic dterital sediment accumulated. In the thicker parts rich in CaCO_3 syndimentary soft deformations, microstilolytes produced by compaction are characteristic. MINDSZENTY (1987) stated that micro-lamination is of AB type.

The carbonatic manganese ore constituting the main bed is thin-stratified. Moving upwards in the strata column, it is built up by ore types of varied color in an arrangement, that the green-grey-brown and brown-green-grey types are symmetrical to the black ore in the middle of the bed.

Along fault lines the carbonatic Mn ore was oxidized due to surface weathering and oxide ore types of varied occurrence and composition were formed. The process of oxidation resulted in considerable Mn accumulation.

The recently also modern statements concerning the peculiarities and formation environment of the Úrkút manganese accumulation can be summarized in temporal sequence as follows.

In relation with the formation manganese ore formation FÖLDVÁRI called the attention to the significance of bacterial activity already in 1932. As to SZÁDECZKY (1955) the formation of the carbonatic Mn ore can be explained by other hypotheses, e.g. terrigenous origin, weathering of Jurassic limestones, submarine weathering, endogenic origin, and theoretically the formation can be explained by Mn-hydroxide precipitation from the pelagic sea and subsequently, due to the effect of CO_2 deriving from

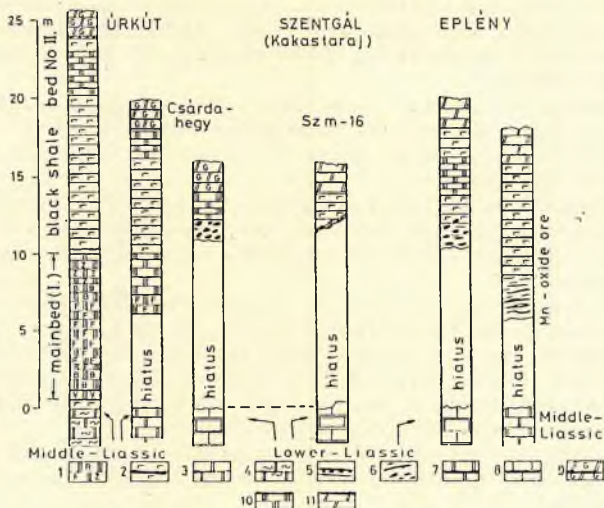


Fig. 9. Primary features of manganese ores of the Bakony Mountains, incomplete formations (SZABÓ in GRASSELLY et al., 1990). 1. Mn-carbonate ore (black, brown, green); 2. radiolarian clay marlstone; 3. limestone; 4. lime-marl; 5. chert; 6. loose Mn-oxide ore; 7. limestone; 8. red crinoidal limestone; 9. red nodular lime-marl; 10. Mn-carbonate ore; 11. red stratified lime-marl

the decomposition of the organic matter the ore could be transformed into diagenetic Mn-carbonate.

Sedimentation was characterized by the lack of detrital material, in the quality of the detrital phase of subordinate quantity considerable change can be observed at the base of the Upper Liassic (SZABÓ-DRUBINA, 1957, 1959). In the upper part of the Middle Liassic the assemblage of mainly metamorphic and/or mafic origin is characteristic (kyanite, garnet, actinolite, amphibole, biotite, muscovite, tourmaline, titanite, zircon, epidote, zoisite, staurolite, diopside, tremolite, antophyllite, rutile, augite, corund). In the Upper Liassic the metamorphic mineral assemblage is missing in the manganiferous formation and in the clay-marl, and the occurrence of autochthonous minerals is characteristic (pyrite, limonite, glauconite, barite, dolomite).

In his comprehensive work VADÁSZ (1960) stated that the condensed Jurassic formations of the Bakony Mountains are mainly red, carbonatic pelagic formations.

In harmony with the observations of SZABÓ-DRUBINA (1961), KONDA (1970) and FÜLÖP (1975) the clay and Mn accumulations of Úrkút could have been considerably affected by the Lower Jurassic rifting, basement dismembering, block tectonics and bottom currents determined by them.

Concerning the whole of Jurassic of the Transdanubian Central Range the manganiferous strata (ore material) are related in general to the marginal formations and represent a facies wedging in limestone (KONDA, 1970, 1981a,b).

As regards the depth of formation, on the basis of the Bathonian-Callovian radiolarite-chert occurrence and of the considerable variability of facies KONDA (1970) probabilized a shallow marine (600 m) environment.

The occurrence of incomplete and complete varied Jurassic sequences close to one another can be explained by strongly uneven basement, i. e. by submarine elevations, by the so-called seamounts (GALÁ CZ-VÖRÖS, 1972) but it is to be noted that references from abroad apply the term seamount to formations of volcanic origin, this is why in our case it is more expedient to use the term submarine elevation.

The thin-stratified structure of the manganiferous clayey formations was explained by SZABÓ (1977) with the lack of benthic fauna and of bioturbation.

As to the major part of experts the Jurassic sea reached its greatest depth at the time of radiolarite formation (GRASSELLY et al., 1985) but concerning the numeric values the opinions differ to certain extent. Some researchers (e.g. KONDA, 1970) presume a depth of 600 m, others (e.g. GALÁ CZ probabilized a depth around at the ACD and CCD levels, respectively. It is to be noted that the latter could differ in the Jurassic from the recent value.

As to the recent investigations of GÉ CZY (in JENKYN, 1988) the accumulation of the Úrkút manganese ore and of the radiolarian clay marlstone proceeded in the Toarcian Falciferum zone, and on this basis the manganese accumulation was produced at the time of the Toarcian oceanic anoxic event.

The distribution of REE and its peculiarities, the positive Ce-anomaly and the Ce/La ratio (2.5-3.2) relate to partly terrestrial origin (GRASSELLY-PANTÓ, 1988). In the environs of Mn mineralization the palynological studies (KEDVES, 1990), the siliceous trunk remnants and leaf imprints probabalize an undeterminable terrestrial effect, or the presence of islands (GRASSELLY et al., 1985; SZABÓ, oral communication, 1990).

In this study, as regards the formation of the Úrkút manganese deposit, the relationships of Mn accumulation and the strongly pyritic, high C_{org}

environment, the origin of chert and phosphorite lenses and of the nodular strata, the re-dissolution processes, the clay mineral composition of the deposit as well as the possible provenance areas of Mn were studied.

METHODS AND SAMPLES

In order to draw mineralogical-petrological and geochemical conclusions, in case of the Úrkút manganese deposit field observations, petrological studies, X-ray diffractometric, electron microprobe, main and trace element, stable isotopic and organic geochemical analyses were carried out.

Methods used are common and well-known, sources are available so their listing will be neglected here. Where necessary, the recording parameters will be listed, as well.

Results obtained by different methods reflect the limits and errors of the method in question.

X-ray diffractometry

The semiquantitative determination of mineral phases was carried out in the Laboratory for Geochemical Research, Hungarian Academy of Sciences, with the instrument Philips Micro-Müller 1730 (M. TÓTH). Records were made with Cu K α radiation, 45 kV voltage and 35 mA amperage. Goniometer speed was determined by the aims of records (2/min; further parameters: 1 divergency split, 2 cm/min registration velocity). Clay fraction was separated by cold hydrochloric acid of 10%, the dissolved carbonate minerals were removed by washing with distilled water. When glycolation of the sample was needed, ethylene-glycol was added and during 12 hours it was treated at 50°C.

Overall X-ray diffractometric records were also made in the USGS laboratories of California and Reston to support the interpretation of stable isotopic data (J. R. HEIN and P. M. OKITA).

Chemical analyses, determination of trace elements

Wet chemical analyses and trace element determinations were carried out with optical emission and atomic absorption spectroscopy in the Laboratory for Geochemical Research, in the Komló Laboratory of the Geological Exploration and Drilling Co (J. LEFLER, GY. HANGYÁS, L. BOBÁLY, M. KÁDAS; OES-Q-24 Zeiss-made spectrograph, AAS: Pye Unicam Sp 800 UM and Perkin Elmer 5000). In the experimental reactor

of the Budapest Technical University (recently Institute for Nuclear Techniques) INAA analyses were also carried out (J. BÉRCZI, ZS. MOLNÁR).

Organic geochemical studies

The determination of organic matter content of the Úrkút profile was carried out at the Department of Mineralogy and Geochemistry of the József Attila University, Szeged (M. HETÉNYI). More detailed analyses of the organic matter content of the Úrkút black shale (radiolarian clay-marlstone) samples were carried out in frame of the IGCP project 254, by Hewlett-Packard instrument in the Dionyz. Stúr. Institute, Bratislava (B. MOLAK, E. SUROVA).

Vitrinite reflectance measurements

In some samples of the Úrkút radiolarian clay marlstone vitrinite reflectance measurements were carried out in the Laboratory for Geochemical Research in order to determine the state of diagenesis (CS. LANTAI).

Electron microprobe analyses

Most detailed analyses were carried out with the JXA-5 and computer controlled JEOL Superprobe 733 type microprobes of the Laboratory for Geochemical Research. The principle and application possibilities of the method are found in the international (HEINRICH, 1964; REED, 1975) and national (PANTÓ, 1966, 1969, 1976; NAGY, 1970) literature. In the course of analyses 25 kV accelerating voltage and 10^{-7} to 10^{-8} A were used.

Sedimentary manganese ores and indications are very fine-grained formations, so on the basis of the determined elementary assemblages several mineral phases can be probalized and the quantitative analysis is excluded. This is why only the complex interpretation of the results obtained by different methods seems to be expedient (chemical, X-ray etc. analyses).

Stable C and O isotope analyses

Geochemical studies applying stable isotope analyses are very useful in the research of carbonate and organic matter diagenesis, of changes in pore water chemistry during burial and diagenesis (OKITA et al., 1988).

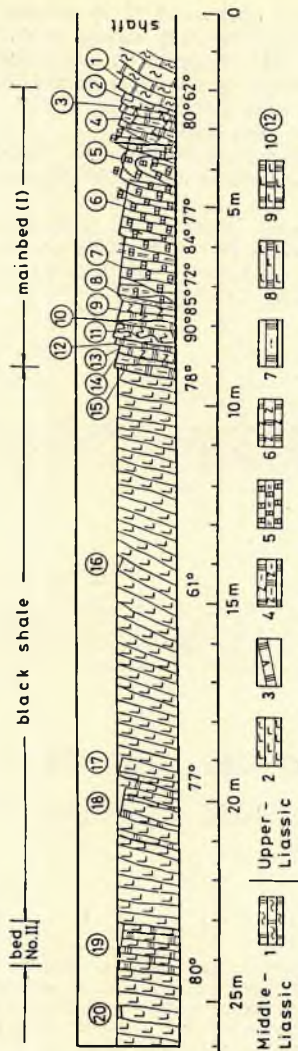


Fig. 10. Geological profile of Úrkút shaft No. III, northern part of the western mine field (SZABÓ, 1981). 1. red nodular lime-marl; 2. radiolarian clay marlstone; 3. grey-green thin-stratified Mn carbonate ore; 4. green-grey thin-stratified Mn carbonate ore; 5. brown-black thin-stratified Mn carbonate ore; 6. green thick-banded Mn carbonate ore; 7. grey Mn carbonate ore; 8. radiolarian clay marlstone with MnCO_3 layers; 9. Mn carbonate ore bed No. II; 10. sampling

The stable C and O isotope analyses of 18-20 samples collected from the western mine field and from the deep horizon of shaft No. III were carried out in frame of the IGCP Project 226, in the USGS laboratories of California and Reston (analysts and interpretators: J. R. HEIN and P. M. OKITA). Isotope ratios were determined by a mass spectrometer of Finnigan Mat 251,(90°, 18 cm, three collectors).

C and O data were compared to the PDB (Pee Dee Belemnite) standard, in addition, O data were compared to the SMOW (Standard Mean Ocean Water) standard, as well.

Oxygen isotope values were improved by temperature dependent analytical fractionation. Since in case of rhodochrosite this value is unknown, the raw $\delta^{18}\text{O}$ value was corrected by the fractionation factor of $1000\ln\alpha = 1.01025$ (FRIEDMAN-O'NEIL, 1977).

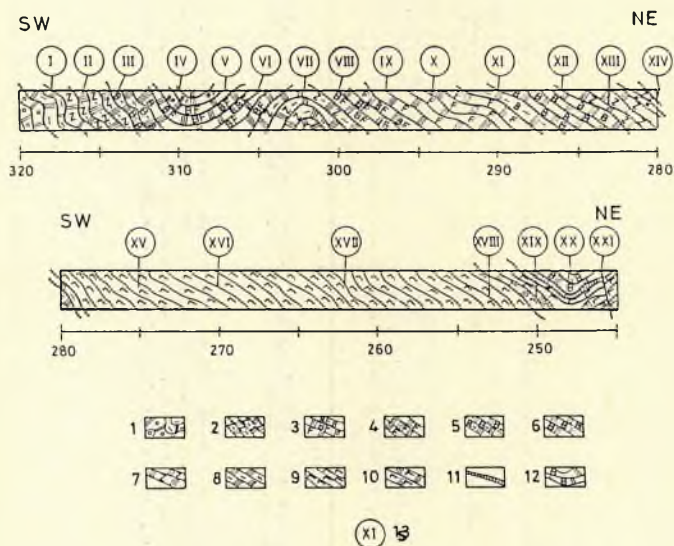


Fig. 11. Geological profile of Ürküt shaft No. III, western field, deep level (SZAB6, 1981). 1. lime-marl; 2. green thin-stratified Mn-carbonate ore; 3. brown, black Mn-carbonate ore; 4. black Mn-carbonate ore; 5. brown thin-stratified Mn-carbonate ore; 6. brown thick-banded Mn-ore; 7. green Mn-carbonate ore; 8. Mn-carbonate ore bed No. II; 9. radiolarian clay marlstone; 10. radiolarian clay marlstone with MnCO_3 layers; 11. chert; 12. brown Mn-carbonate ore; 13. sample

Samples

In frame of the investigations to be dealt with below the analyses listed above were carried out on the following samples: 50 samples collected from two complete fresh (not weathered) profiles, from the northern part of the western mining field, shaft No. III and from the deep horizon of shaft No. III; 6 samples from a part-profile containing only ore material, 25 samples from a slightly weathered complete profile (western field, shaft No. III and 40 samples collected from different localities of the region. The list, macroscopic description as well as the analyses carried out are found in the List of Samples, the geological profiles with sampling localities are seen in Figs. 10, 11 and 12.

Unweathered carbonatic profiles include the Mn carbonatic main bed, its direct underlying formations, the radiolarian clay marlstone between the main bed and bed No. II, the bed No. II and its direct overlying clayey formations. The slightly altered Mn carbonatic samples include the carbonatic bed No. II, its directly overlying red nodular limestone as well as the underlying radiolarian clay marlstone sequence.

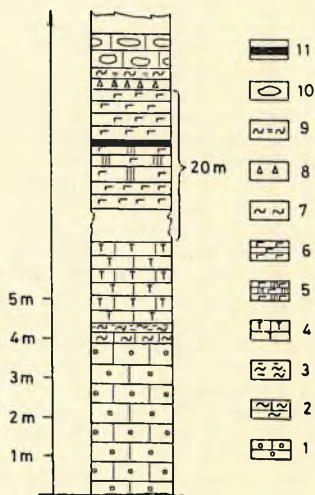


Fig. 12. Geological profile of the slightly weathered Mn-carbonate occurrence of Urküt (shaft No. III, northern part of the western mine field). 1. red nodular limestone; 2. manganiferous clay; 3. FeSO_4 ; 4. chert (lenticular); 5. grey stratified Mn-carbonate ore bed No. II; 6. radiolarian clay marlstone; 7. yellow clay; 8. chert (stratified); 9. red clay-marl; 10. red nodular limestone; 11. Mn-oxide ore (secondary)

RESULTS OF REAMBULATION INVESTIGATIONS OF THE ÚRKÚT CARBONATIC Mn ORE

Chemistry

Main elements

The complete main and trace element analyses of the samples from the northern part of the western field, shaft No. III and from the unaltered Mn carbonatic samples of the deep horizon are summarized in Tables 5a-b and 6a-b. The distribution of elements along the profile and some inter-elementary relationships are seen in Figs. 13a-i and 14a-g.

The carbonatic manganese ore collected in the northern part of the western field has an average MnO content of 32.11w% (52.02w% MnCO₃, 22.41-47.58w% MnO), the highest value is 47.58w% MnO (77.08w% MnCO₃). The average MnO content of carbonatic Mn ore collected in the deep horizon of the western field, shaft No. III is 27.12w% (43.95w% MnCO₃, 13.55-38.21w% MnO), the highest value is 38.21w% MnO (61.90w% MnCO₃). In general, the carbonatic Mn ore is characterized by high MnO content and high Fe/Al ratio, as well as by low Al₂O₃, total and sulfide sulfur, C_{org} content and by the least Fe/Mn and Al/Al + Fe+Mn ratios. On the contrary, the radiolarian clay marlstone is characterized by high C_{org} (4.23w% and 1.78w%), sulfide S (3.92w% and 3.24w%), SiO₂ (46.23w% and 45.12w%) and Al₂O₃ (9.04w% and 9.62w%) contents, by higher Fe/Mn ratio as compared to the ore material, higher trace element amounts (Co, Ni) and by lower Fe/Al ratio. This material was formed under oxygen-poor - oxygen-free conditions and on the basis of its features, i.e. the dark-grey color, high TOC and pyrite contents, the fine grain-size, the thin-laminated structure, the contained sulfidic ore dissemination, it is qualified as black shale. Considering the inter-elementary relationships, the tendencies of SiO₂ and Al₂O₃ contents are similar (Figs. 13b,c and 14b,c) this is partly evidenced by the correlation coefficient of the two phases (+0.9 and +0.55). The values of S, C_{org}, SiO₂, Al₂O₃ and partly CaO show opposite partition as the Mn quantity (Figs. 13a,b,c,d,f,g and 14a,b,c,d,f,g), and the correlation coefficient are -0.59; -0.69; -0.95; (-0.61), -0.88, (-0.34) and -0.21, (-0.29), the values in brackets refer to samples from the deep horizon. Maxima of C_{org} and SiO₂ coincide (Figs. 13b,d and 14b,d), similar joint tendency can be experienced in case of S and C_{org} (Figs. 13d,g and 14d,g), that is supported by the correlation coefficient of +0.8. Considering the Si/Al ratios (Figs. 13b and 14b), the values greater than 3 are caused by the Si surplus (ARTHUR-PREMOLI SILVA, 1982). The increasing silica, alumina S and C_{org} contents are characteristic of the strongly anoxic clayey strata while the considerably increasing Mn values indicate the ore zones. The similar distribution of Si and Fe in the profile relates to the presence of ferrous clay minerals. The occurrence of goethite in low quantities is also characteristic.

Table 5a.

Chemical composition of whole rock samples, Úrkút, shaft No. III, northern part of the western mine field
(GRASSELLY et al., 1985)

(wt%)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	H ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S _{tot}	S ²⁻	C _{org}	H ₂ O/Fe	Al/Al+Fe+H ₂	Fe/Al
GR 1.	43.57	8.31	19.00	0.21	10.01	2.13	2.56	0.27	1.81	0.42	0.022	0.02	0.04	0.60	0.17	3.00
2.	55.20	12.54	7.44	1.35	0.86	1.60	3.96	0.31	2.25	0.32	1.780	1.57	0.84	0.13	0.53	0.78
3.	34.40	4.28	7.53	2.70	22.41	4.26	1.53	0.31	1.91	0.40	0.200	0.07	0.45	3.30	0.09	2.32
4.	29.57	3.61	12.28	2.00	22.41	3.55	1.15	0.31	2.77	0.36	0.040	0.02	0.34	2.02	0.06	4.49
5.	15.77	3.37	9.75	1.00	35.10	3.55	1.02	0.28	1.15	0.52	0.070	0.01	0.28	4.00	0.04	3.82
6.	20.21	4.51	14.36	0.57	29.64	2.69	1.53	0.22	1.15	0.46	0.020	0.01	0.38	2.29	0.06	4.21
7.	18.59	4.35	17.79	0.61	28.06	2.55	1.32	0.22	1.00	0.46	0.020	0.01	0.19	1.75	0.06	5.40
8.	2.06	1.29	1.07	0.85	47.58	8.09	0.61	0.21	1.16	0.44	0.570	-	0.20	35.83	0.01	1.08
9.	19.97	2.25	8.06	2.42	35.10	3.05	1.94	0.32	2.11	0.50	0.130	0.02	0.21	4.82	0.03	4.73
10.	3.41	1.13	5.52	3.64	45.72	6.25	1.02	0.25	0.18	0.48	0.490	0.45	0.24	9.13	0.01	6.54
11.	24.13	2.69	18.80	3.07	26.32	1.99	1.33	0.30	2.45	0.52	0.140	0.09	0.27	1.05	0.04	9.25
12.	5.08	1.95	9.89	3.64	41.22	4.26	2.35	0.25	0.25	0.48	3.120	3.04	0.19	4.61	0.02	6.70
13.	29.34	2.73	13.79	4.28	23.93	2.84	2.45	0.55	3.20	0.54	0.400	0.45	0.31	1.93	0.04	6.69
14.	13.21	3.97	6.98	4.57	36.70	5.39	2.25	0.32	0.51	0.46	0.700	0.12	0.33	5.83	0.06	0.32
15.	57.71	11.27	6.50	1.27	0.29	1.27	2.44	0.56	1.36	0.40	3.040	2.41	2.12	0.08	0.55	0.76
16.	48.06	8.05	6.60	1.21	1.23	8.32	2.06	0.50	1.19	0.44	3.680	3.24	1.90	0.21	0.43	1.09
17.	38.46	7.08	6.20	1.00	3.67	12.77	2.16	0.37	1.05	0.52	3.920	3.43	2.07	0.65	0.34	1.15
18.	39.48	8.69	5.00	1.14	9.46	8.00	2.45	0.43	1.10	0.48	2.640	2.40	1.72	2.09	0.29	0.16
19.	12.32	2.73	24.10	18.49	23.29	7.17	2.26	0.11	0.27	0.50	0.440	0.36	0.67	1.07	0.03	11.70
20.	40.47	6.40	7.30	1.35	2.34	13.20	1.75	0.25	1.20	0.64	4.150	3.52	4.23	0.35	1.29	1.46

Trace elements of whole rock samples (AAS, INAA), Úrkút, shaft No. III, northern part of the western mine field (GRASELLEY et al., 1985)

	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	Cr6	Cr7	Cr8	Cr9	Cr10	Cr11	Cr12	Cr13	Cr14	Cr15	Cr16	Cr17	Cr18	Cr19	Cr20
	S a m p l e (ppm)																			
Sc	11.9	15.0	5.9	5.4	3.6	4.9	4.2	0.5	2.1	1.4	1.9	1.5	2.8	4.6	10.7	7.1	8.6	9.7	2.6	6.4
Ce	48.4	90.2	42.1	32.1	22.4	28.4	24.0	3.1	14.2	7.3	10.5	8.0	20.8	27.1	47.8	35.4	51.0	62.0	10.5	47.1
Fe (%)	1.6	6.2	6.9	11.1	6.4	10.3	11.5	0.6	5.2	3.7	8.2	4.7	9.0	4.6	4.0	3.6	4.1	3.7	14.1	3.9
Co	113.0	1270.0	1004.0	241.0	270.0	225.0	153.0	75.9	106.0	146.0	75.9	103.0	800.0	424.0	147.0	22.2	29.5	25.5	155.0	20.5
As	355.0	369.0	31.0	<0.5	0.4	8.5	13.2	0.7	2.8	6.3	5.4	132.0	17.9	<0.5	53.0	14.6	23.3	10.0	12.5	42.4
Rb	193.0	200.0	<25.0	160.0	60.0	<25.0	<25.0	<25.0	76.0	<25.0	38.0	<25.0	110.0	<25.0	75.0	<25.0	48.0	70.0	<25.0	38.0
Sn	4.0	<0.5	1.5	1.2	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.8	1.3	0.9	2.3	1.4	1.6	2.1	<0.4	1.5
Cs	6.5	8.7	4.0	3.4	0.8	1.9	2.3	0.2	0.7	0.9	1.0	0.7	0.9	1.4	3.3	2.5	3.0	3.9	1.4	1.9
La	35.6	79.9	89.8	75.8	58.6	30.7	42.7	8.5	36.0	36.1	34.8	25.9	38.7	66.5	30.4	19.1	34.5	29.7	24.1	28.3
Ce	86.0	265.0	261.0	200.0	190.0	87.7	151.0	20.8	97.0	108.0	98.0	82.6	114.0	158.0	73.3	54.3	124.5	75.5	80.4	92.5
Nd	25.0	85.0	91.0	60.0	38.0	19.0	37.0	3.5	21.0	26.0	25.0	165.0	28.0	40.0	28.0	18.0	28.0	27.0	22.0	25.0
Sm	6.4	18.8	21.6	14.2	9.8	6.0	8.2	1.6	6.0	4.5	6.2	4.3	8.4	12.6	7.9	5.3	7.9	6.6	5.3	6.4
Eu	0.7	2.0	2.2	1.6	1.2	0.7	0.9	0.2	0.7	0.6	0.6	0.6	1.2	1.3	0.7	0.8	1.1	0.8	0.8	0.9
Tb	1.1	2.5	3.2	1.9	1.2	0.9	1.0	0.2	0.6	1.0	0.8	0.3	0.8	1.7	0.8	0.7	1.1	0.6	1.0	0.8
Yb	0.6	0.9	1.8	0.7	<0.3	0.6	0.6	0.1	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.5	<0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Lu	3.1	3.7	3.7	3.6	2.9	3.1	3.1	0.5	1.8	1.5	1.7	1.3	2.1	3.5	<0.4	2.0	3.0	2.6	2.1	2.1
Hf	0.9	0.6	1.0	0.4	0.4	0.5	0.4	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3
W	3.5	4.3	1.8	1.5	<0.3	1.4	1.0	0.3	0.9	1.1	0.7	0.5	0.3	1.0	2.0	1.8	1.7	2.1	0.6	1.6
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	11.9	14.7	6.5	5.0	2.6	3.3	4.3	0.7	1.4	0.9	1.3	1.0	3.2	3.4	11.6	6.5	7.0	8.7	2.0	5.3
U	4.3	3.5	4.0	<0.4	0.8	0.8	<0.4	<0.4	<0.4	1.3	<0.4	<0.4	<0.4							

Table 5b. cont.

Trace elements of whole rock samples (AAS, INAA), Úrkút, shaft No. III, northern part of the western mine field (GRASSELLY et al., 1985)

Sample	Co ⁺	Ni	Pb	Zn	Cu	Ba
GR1	113	16	10	72	53	555
GR2	1270	34	9	15	22	388
GR3	1004	7	15	14	19	555
GR4	241	29	-	9	14	385
GR5	270	9	-	11	6	377
GR6	225	23	-	10	6	277
GR7	153	67	-	12	-	444
GR8	76	11	-	7	17	555
GR9	106	89	-	10	20	407
GR11	146	6	-	11	14	388
GR12	76	4	-	6	11	-
GR14	103	10	-	5	6	360
GR15	800	14	24	36	10	1278
GR16	424	30	18	18	36	177
GR18	147	19	10	14	34	388
GR19	22	7	-	10	9	222
GR20	29	14	-	7	22	350

+: INAA

The distribution of Ca (in form of CaCO₃, Figs. 13a and 14a) and its relation to Mn are different in different parts of the profile. In samples from the northern part of the western field the CaO content hardly changes at the base of the main bed (samples No. 3-7), the Mn quantities, however, display great variety. In sample No. 8 the quantities of both elements increase and further in the upper parts of the main bed the tendencies of quantitative changes of the two elements are similar (Fig. 13a,f). In the clay-marl between the main bed and bed No. II the CaO content is maximal and shows distribution opposite to that of Mn. In samples from the deep horizon the tendencies of quantitative changes of CaO and MnO are similar.

In the main bed the concentration curves of Fe and Mn are of opposite tendency and this shows the better solubility of Mn (HEM, 1963, 1972).

Except samples No. 8 and 10, as well as No. XI and XIV the Mn/Fe ratio is low (<5).

Table 6a.
Chemical composition of whole rock samples, deep level, Ūrkút, shaft No. III, western mine field (GRASSELLY et al., 1990)

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅	CO ₂	S ²⁻	equivalent sulphate	C _{org} (ppm)	Mn/Fe ₂ O ₃	Al/Al+Ti	Fe/Al	
II.	21.10	0.17	2.97	7.08	0.93	-	31.89	3.15	2.93	0.10	2.74	3.35	1.35	0.39	22.40	-	-	0.39	153.59	4.4	0.05	3.57
III.	19.00	0.16	3.35	9.33	0.49	-	27.27	7.01	3.64	0.10	1.70	4.10	3.58	0.71	20.10	-	-	0.32	232.30	3.1	0.06	3.89
IV.	24.09	0.20	4.08	13.34	0.50	-	21.43	5.97	3.22	0.10	2.22	4.62	3.73	1.00	15.20	-	-	0.35	233.27	1.7	0.08	4.49
V.	16.37	0.18	3.29	2.91	0.58	-	36.40	4.31	3.64	0.10	1.68	2.30	2.20	0.79	25.64	-	-	0.44	-	11.3	0.05	1.44
VI.	15.35	0.12	2.10	3.90	0.51	-	30.21	2.82	4.06	0.10	1.93	2.49	0.97	1.05	26.36	-	-	0.30	246.69	9.5	0.03	2.79
VII.	18.76	0.14	3.77	8.40	0.36	-	30.98	4.47	3.50	0.10	1.96	3.25	3.00	0.96	20.83	-	-	0.32	280.49	3.8	0.06	3.17
VIII.	18.60	0.13	3.50	20.75	0.10	1.71	18.51	7.29	2.52	0.29	0.97	6.50	5.14	0.89	12.46	-	-	0.04	-	1.1	0.06	7.89
IX.	21.24	0.12	3.31	11.27	0.10	9.73	18.66	7.63	2.38	0.22	0.85	6.83	5.38	0.68	10.67	-	-	0.04	257.90	2.6	0.06	4.57
X.	17.40	0.11	2.63	8.62	0.23	14.71	21.31	5.97	2.66	0.21	0.73	7.98	4.55	0.95	11.09	-	-	0.04	328.24	4.2	0.04	4.46
XI.	12.70	0.08	2.31	1.53	0.33	-	37.30	4.64	6.43	0.10	0.73	2.08	2.21	0.75	29.21	0.30	-0.11	0.34	86.73	20.6	0.04	1.15
XII.	22.36	0.06	1.96	15.39	0.98	-	24.78	3.15	3.22	0.10	3.61	4.56	0.77	1.25	17.15	0.37	-0.14	0.21	265.02	1.7	0.05	11.15
XIII.	27.93	0.08	1.60	13.34	1.04	-	23.24	3.48	3.08	0.10	4.20	4.05	0.73	1.18	16.02	0.49	-0.18	0.21	-	1.8	0.05	11.88
XIV.	4.57	0.02	0.95	2.01	1.15	-	22.72	1.64	25.88	0.10	0.26	1.28	0.84	0.91	37.22	0.62	-0.23	0.12	171.39	7.6	0.02	4.60
XV.	45.12	0.41	9.62	5.21	1.06	-	3.10	3.31	7.69	0.10	2.45	5.20	4.44	0.15	9.10	0.89	-0.33	1.78	154.62	0.5	0.02	0.87
XVIII.	32.98	0.19	4.06	14.16	3.93	-	6.58	3.48	7.27	0.26	0.96	4.70	5.47	0.19	13.60	0.65	-0.24	0.84	-	0.4	0.11	6.05
XIX.	26.84	0.17	3.80	8.25	3.64	-	13.55	2.32	11.89	0.10	1.59	2.86	1.32	1.89	19.30	3.24	-1.21	0.89	222.03	1.2	0.09	4.28
XX.	19.89	0.16	3.50	1.96	0.32	-	0.45	1.42	36.46	0.28	1.28	2.04	1.21	0.37	30.06	-	-	0.04	69.84	0.2	0.48	0.92

Trace elements of whole rock samples (INAA, ICP), deep level, Úrkút, shaft No. III, western mine field
(GRASSELLY et al., 1990)

	I	II	IIIa	IIIb	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
	(bpm)																					
Sc	3.7	3.9	-	4.0	5.1	-	2.6	4.4	-	4.1	3.4	2.5	2.9	-	1.5	11.5	-	8.5	-	4.6	3.8	
Cr	15.5	22.8	-	25.0	31.0	-	15.0	28.0	-	28.0	21.0	14.0	18.0	-	8.0	65.0	-	63.0	-	43.0	16.0	
Fe(γ)	1.7	5.6	-	6.8	9.9	-	3.0	5.9	-	7.9	6.2	1.3	11.4	-	2.0	3.5	-	9.2	-	8.2	1.6	
Co	8.1	130.0	-	310.0	315.0	-	120.0	435.0	-	345.0	260.0	162.0	120.0	-	140.0	29.6	-	46.0	-	78.0	2.6	
As	<1.0	6.1	-	11.9	12.4	-	4.6	6.9	-	70.0	39.3	12.0	6.2	-	4.2	16.0	-	37.0	-	74.0	<1.0	
Rb	50.0	80.0	-	<50.0	<50.0	-	<50.0	<50.0	-	<50.0	<50.0	<50.0	70.0	-	<50.0	100.0	-	60.0	-	40.0	35.0	
Sn	<0.1	0.5	-	<1.0	0.7	-	0.2	0.6	-	1.7	1.2	0.5	1.1	-	0.2	2.0	-	1.2	-	0.8	<0.1	
Cs	1.7	<1.0	-	<1.0	<1.0	-	<1.0	<1.0	-	<1.0	<1.0	<1.0	1.2	-	<1.0	5.8	-	2.6	-	1.9	2.0	
La	11.8	24.8	-	42.0	42.0	-	43.5	48.0	-	47.5	60.0	13.0	51.0	-	33.5	30.5	-	24.5	-	35.5	11.2	
Ce	24.0	84.0	-	145.0	145.0	-	140.0	165.0	-	165.0	210.0	37.5	160.0	-	99.0	80.0	-	83.0	-	135.0	22.7	
Nd	<30.0	<30.0	-	30.0	<30.0	-	<50.0	50.0	-	30.0	40.0	<30.0	35.0	-	<30.0	<30.0	-	<30.0	-	35.0	<30.0	
Sm	2.6	6.7	-	8.4	9.1	-	7.7	10.0	-	8.7	10.5	3.2	11.0	-	5.4	8.2	-	7.4	-	9.3	2.6	
Eu	0.4	1.3	-	1.5	1.7	-	1.4	2.0	-	1.6	1.9	0.6	2.1	-	1.2	1.3	-	1.4	-	1.8	0.4	
Tb	0.4	0.9	-	0.7	0.5	-	0.9	1.1	-	<1.0	1.5	0.5	1.5	-	0.6	0.6	-	1.0	-	1.3	<1.0	
Tm	<1.0	<1.0	-	1.4	<1.0	-	<1.0	<1.0	-	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	-	<1.0	<1.0	-	<1.0	-	<1.0	<1.0	
Yb	0.9	2.5	-	2.9	3.5	-	1.9	3.1	-	2.7	3.0	0.8	3.0	-	1.5	2.6	-	2.0	-	2.8	0.8	
Lu	0.1	0.4	-	0.4	0.5	-	0.3	0.4	-	0.4	0.3	0.1	0.4	-	0.2	0.4	-	0.3	-	0.4	0.1	
Hf	1.3	1.2	-	1.5	1.5	-	1.0	1.5	-	1.4	1.1	0.7	0.8	-	<1.0	2.9	-	2.0	-	1.0	1.1	
Ta	0.3	<1.0	-	<1.0	<1.0	-	1.0	<1.0	-	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	-	<1.0	1.0	-	<1.0	-	<1.0	0.2	
Th	3.0	2.2	-	3.0	3.4	-	1.8	3.4	-	3.2	2.1	1.8	1.2	-	0.7	7.8	-	5.6	-	2.9	3.3	
U	0.5	<0.5	-	<0.5	<0.5	-	<0.5	2.3	-	<0.5	<0.5	1.0	<0.5	-	<0.5	2.1	-	<0.5	-	<0.5	<0.5	
Ba	17.0	76.0	331.0	880.0	713.0	1010.0	72.0	504.0	285.0	521.0	437.0	89.0	75.0	280.0	1900.0	978.0	900.0	99.0	129.0	107.0	180.0	53.0
Co	<0.1	172.0	370.0	309.0	302.0	228.0	112.6	402.6	354.0	321.0	240.0	146.0	111.0	83.0	128.0	32.0	79.0	43.0	61.0	71.0	5.0	<0.1
Cu	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	54.0	55.0	43.0	<0.1	14.0	<0.1
Ni	<0.1	24.0	53.0	51.0	53.0	41.0	22.0	56.0	47.0	59.0	47.0	26.0	22.0	17.0	25.0	41.0	42.0	36.0	27.0	48.0	10.0	<0.1
Pb	<0.1	31.0	28.0	26.0	25.0	31.0	34.0	46.0	30.0	32.0	36.0	30.0	33.0	30.0	22.0	25.0	21.0	17.0	28.0	18.0	<0.1	23.0
Zn	<0.1	79.0	151.0	150.0	150.0	129.0	138.0	149.0	144.0	166.0	170.0	121.0	119.0	110.0	360.0	246.0	279.0	315.0	364.0	565.0	188.0	32.0
Sn	0.5	49.0	75.0	55.0	(?)	42.0	36.0	48.0	64.0	56.0	54.0	54.0	56.0	51.0	31.0	(?)	95.0	62.0	57.0	39.0	50.0	36.0

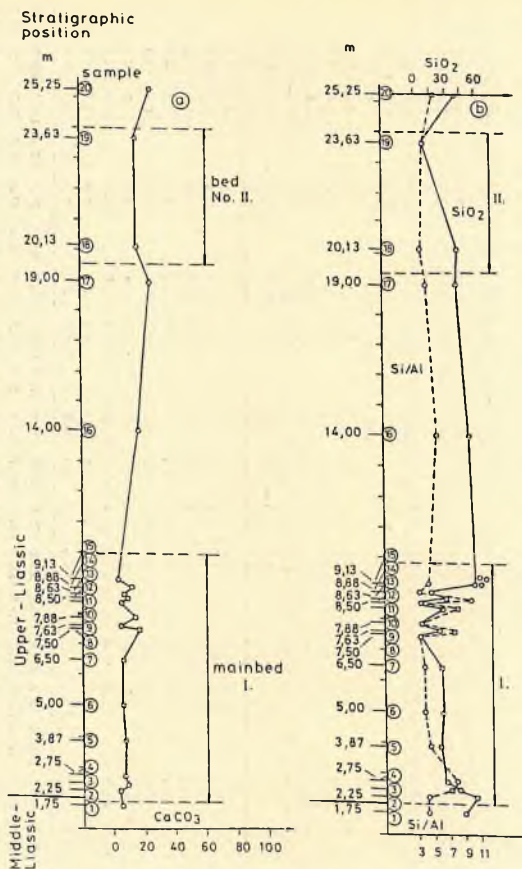


Fig. 13a-i. Changes of element concentrations (CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, C_{org}, Fe₂O₃, MnO, S²⁻, SO₃⁻, Co) and relationships of some elements (Si/Al, Fe/Al, Fe/Mn) along the profile of the Urkút shaft No. III, northern part of the western mine field

Stratigraphic
position

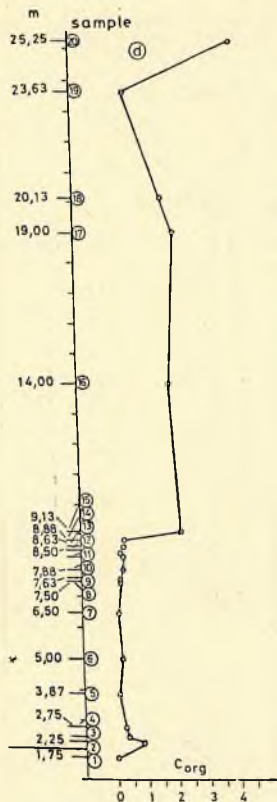
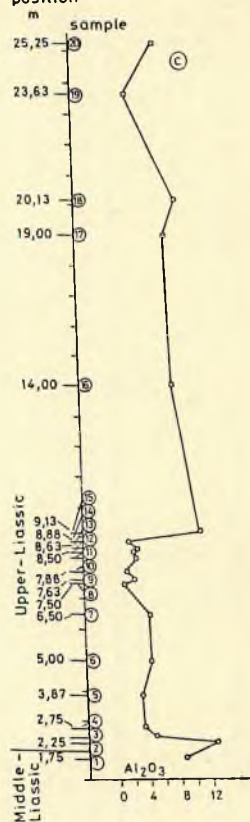


Fig. 13. cont.

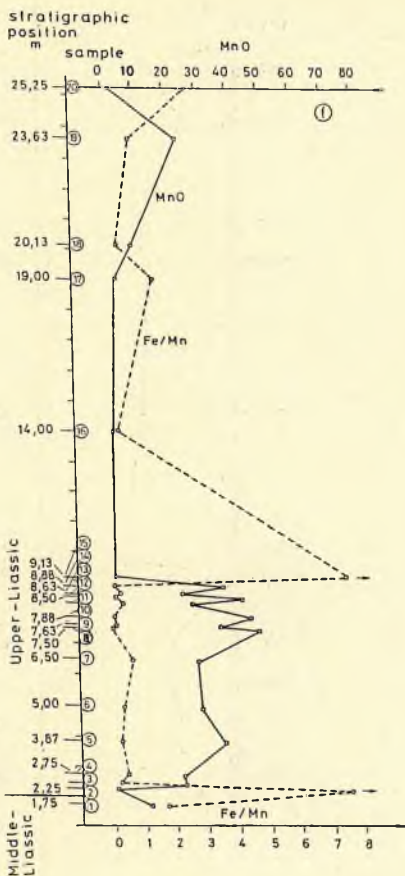
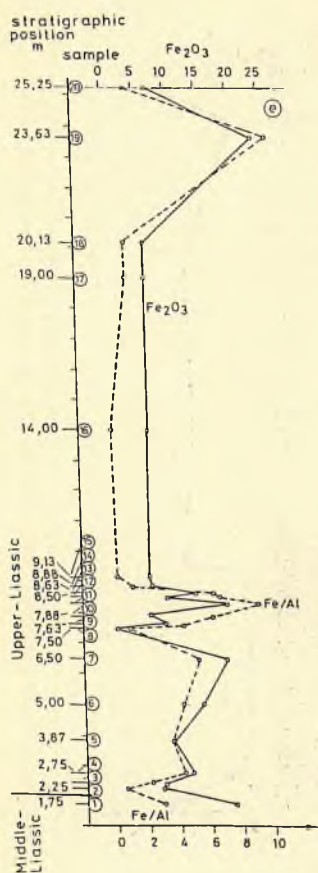


Fig. 13. cont.

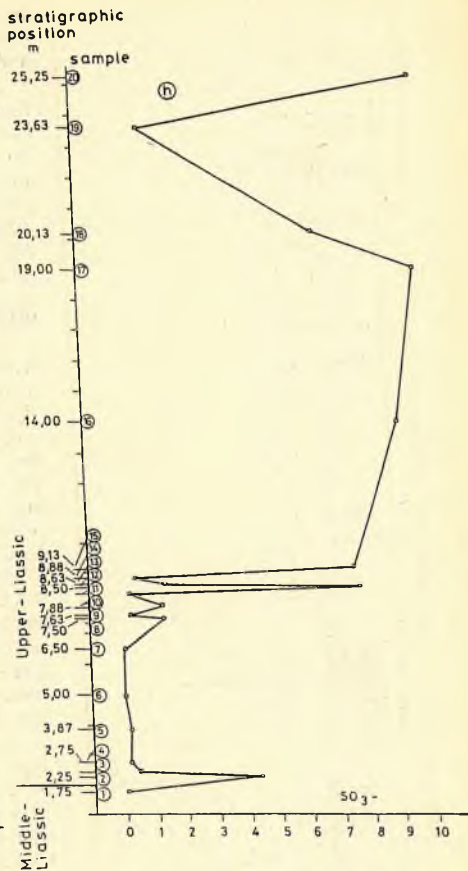
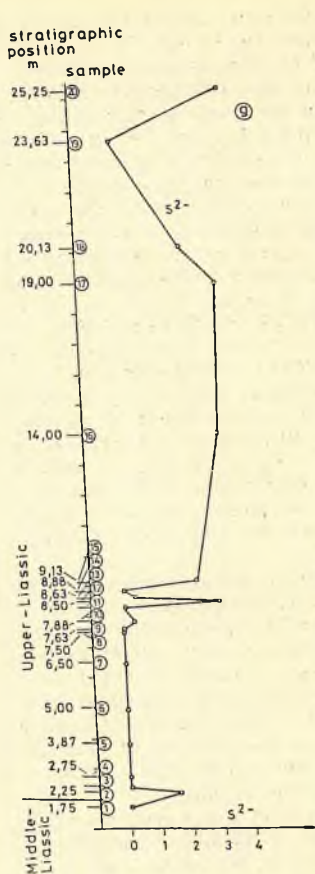


Fig. 13. cont.

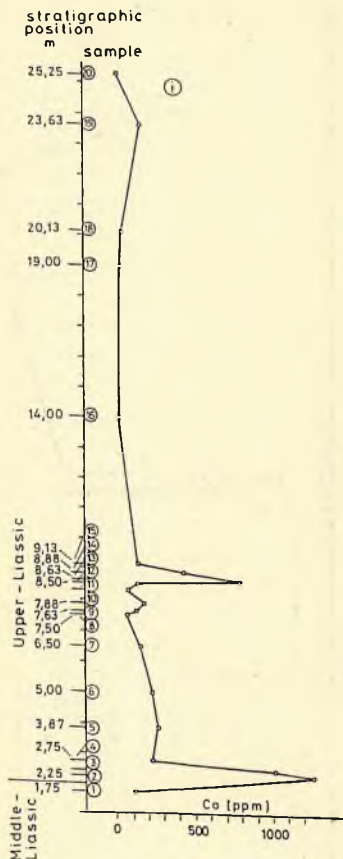


Fig. 13. *cont.*

In the main bed the Mn content is oscillating. In bed No. II the Mn and Fe contents increase together.

In non-metamorphosed formations the relationships between the sulfid S, C_{org} and Fe^{2+} contents of the radiolarian clay-marl (black shale) hosting the manganese ore provide information on the conditions of depositional environment. As regards recent sediments the relationship between sulfide S and C_{org} is demonstrated in Fig. 15 (BERNER-RAISWELL, 1983).

As to the investigations of RAISWELL-BERNER (1985) the relationship between the elements above and the degree of pyritization, DOP ($DOP = Fe_p / (Fe_p + Fe_{HCl})$; Fe_p = Fe-pyrite, Fe_{HCl} = soluble Fe; BERNER, 1970) shows a peculiar picture in case of anoxic (euxine and semieuxine) sedimentation.

Applying the interpretation of RAISWELL-BERNER, the main tendencies experienced in the Úrkút radiolarian clay marlstone are similar to those of the Lower Jurassic Jet Rock of England, this, however, does not allow the carry out statistic analyses of chemical data due to the small number of the data in question.

In case of Úrkút positive correlation ($r_0 = +0.8$) can be observed between the S^{2-} and C_{org} . As to the DOP_1/C_{org} relation these values are practically independent of each other and this means that the degree of pyritization remains unchanged with increasing C_{org} content, i.e. pyrite formation determined by the C_{org} did not proceed or proved to be insignificant, or

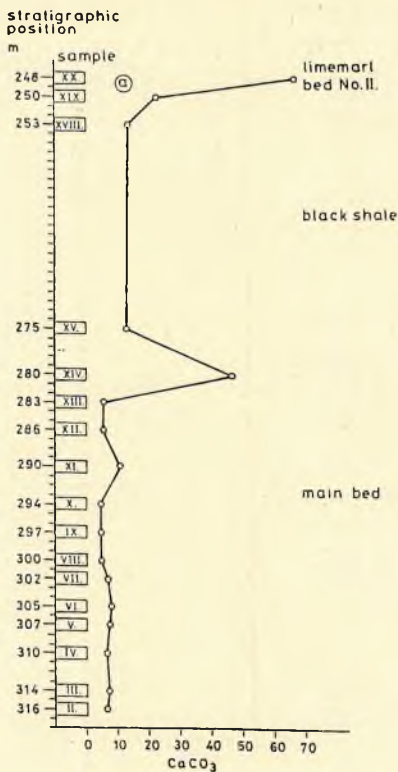


Fig. 14a-g. Changes of element concentrations (CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, C_{org}, Fe₂O₃, MnO, S²⁻) and relationships of some elements (Si/Al, Fe/Al, Fe/Mn) along the profile of the Úrkút shaft No. III, western mine field, deep level

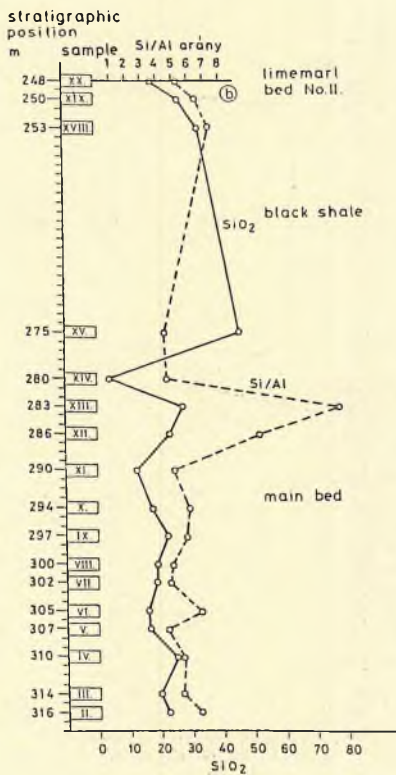


Fig. 14. cont.

stratigraphic
position

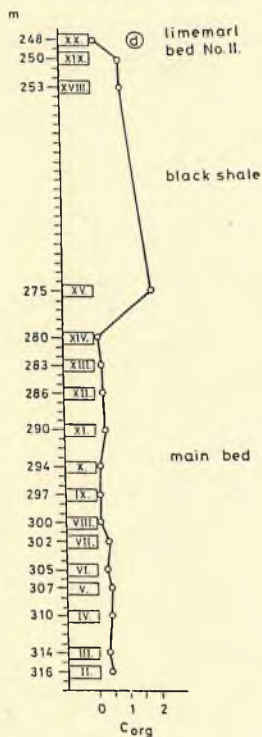
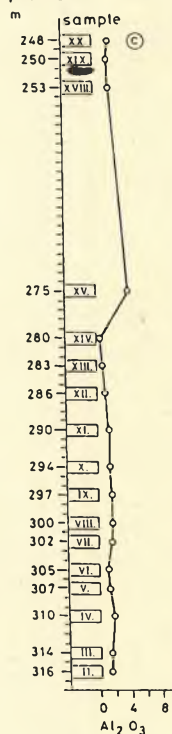


Fig. 14. cont.

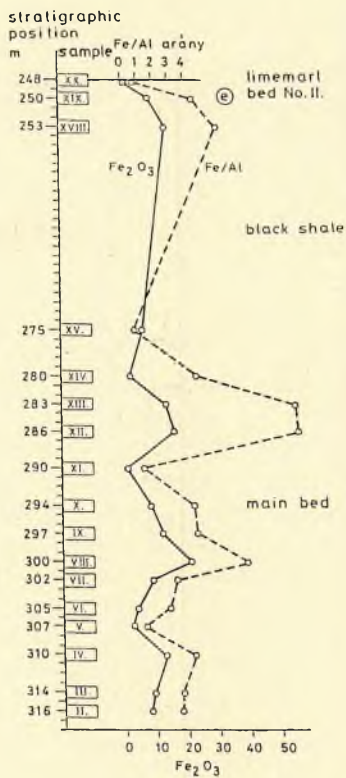


Fig. 14. cont.

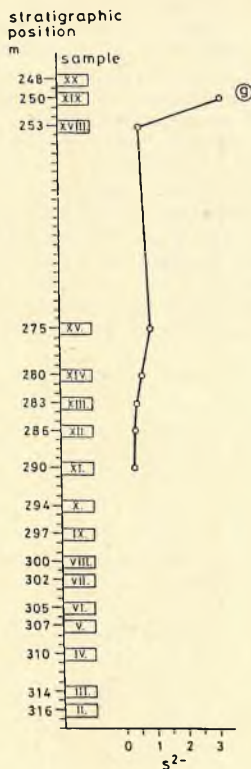
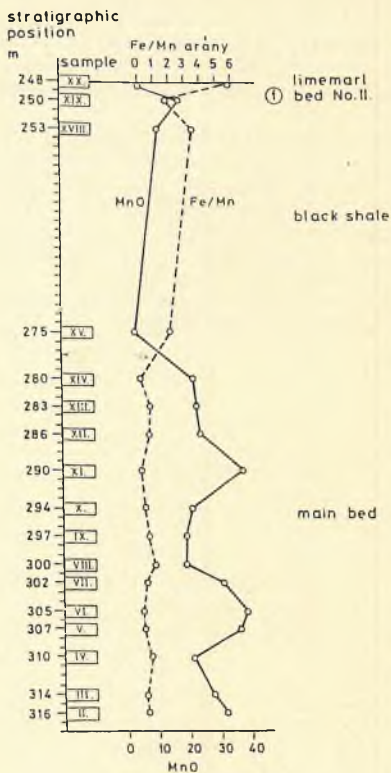


Fig. 14. cont.

perhaps no sufficient reactive Fe was available. C_{org} and Fe_T display also weak positive correlation. This is frequent phenomenon and is caused by the fact that both the colloidal organic matter and the colloidal Fe-oxide particles are bound to the very fine-grained clay fraction (great surface). In case of deposition of greater quantity of clay the Fe and C_{org} contents also increase. As a result, positive correlation is generated between sulfide S and C_{org} not because C_{org} is the controlling factor of pyrite formation, but rather because the Fe-quantity is decisive and the reactive Fe shows positive correlation with C_{org} .

Accordingly, the pyrite content of the Úrkút black shale is of syngenetic formation determined by the quantity of the available reactive Fe.

Based on the investigation of the radiolarian clay marlstone (black shale) of the profile the environment of formation could have been "euxinic" at the time of shale formation, i.e. the position of the H_2S/O_2 boundary zone could have changed so that periodically, in addition to the sediment the lower part of the water column contained also H_2S .

Other sedimentary features (the lack of benthic fauna, that of bioturbation, thin-laminated structure) probabilize also this condition.

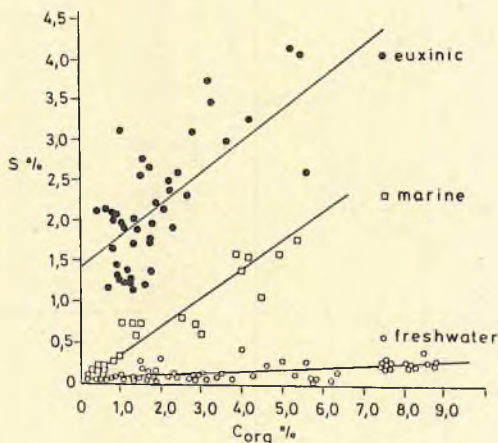


Fig. 15. Relationships between sulfide-S and C_{org} in recent sediments (BERNER-RAISWELL, 1983)

Table 7a.

Correlation coefficient matrix of chemical components of the samples deriving from Úrkút, shaft No. III, northern part of the western mine field

	MnO	TOC	$\delta^{13}\text{C}$	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	S^{2-}	S_{tot}
MnO	1.0000													
TOC	-0.6999	1.0000												
$\delta^{13}\text{C}$	-0.8725	0.6433	1.0000											
Fe_2O_3	0.0059	-0.3328	-0.0605	1.0000										
FeO	0.1612	-0.1318	0.0064	0.5066	1.0000									
SiO_2	-0.9484	0.5677	0.8315	-0.1002	-0.3311	1.0000								
Al_2O_3	-0.8807	0.5213	0.7155	-0.1725	-0.3204	0.7039	1.0000							
CaO	-0.2160	0.6726	0.3326	-0.3890	0.0797	-0.0026	0.0006	1.0000						
MgO	-0.5976	0.1997	0.5715	0.0543	0.1144	0.5902	0.6997	-0.1316	1.0000					
Na_2O	-0.4872	0.3232	0.4650	-0.3823	-0.3377	0.5950	0.4858	0.0151	0.2625	1.0000				
K_2O	-0.3437	-0.0802	0.4199	0.2235	-0.2426	0.4967	0.2023	-0.4413	0.2311	0.3683	1.0000			
P_2O_5	0.1106	0.3975	0.0353	0.0926	0.1599	-0.2699	-0.3794	0.5242	-0.2642	-0.0658	-0.1713	1.0000		
S^{2-}	-0.5940	0.0163	0.5460	-0.5117	-0.1855	0.4485	0.4793	0.6697	0.3468	0.3718	-0.2743	0.2550	1.0000	
S_{tot}	-0.5632	0.0358	0.4776	-0.4390	-0.1550	0.4652	0.5268	0.5013	0.4370	0.5444	-0.2102	-0.0309	0.9768	1.0000

(20 samples, in case of $\delta^{13}\text{C}$ 16 samples)

Table 7b.
Correlation coefficient matrix of chemical components of the samples deriving from the deep level of Úrkút, shaft No. III, western mine field

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\sum \text{Fe}$	$\sum \text{Mn}$	$\sum \text{J}^{13}\text{C}$
SiO_2	1.0000													
TiO_2	0.5583	1.0000												
Al_2O_3	0.5481	0.8934	1.0000											
Fe_2O_3	0.6284	0.1827	0.3579	1.0000										
FeO	0.5705	0.2865	0.2539	0.0894	1.0000									
MnO_2	-0.0661	-0.1120	0.0125	0.0817	-0.2951	1.0000								
MnO	-0.3834	-0.1680	-0.3438	-0.6720	-0.6277	-0.2237	1.0000							
CaO	-0.4609	-0.4437	-0.4258	-0.4239	0.3679	-0.2242	-0.1977	1.0000						
MgO	0.0613	0.2736	0.4597	0.4239	-0.5364	0.4946	-0.0957	-0.5728	1.0000					
K_2O	0.4548	0.0068	-0.1656	0.2990	-0.0214	-0.3672	0.1787	-0.4224	-0.2501	1.0000				
Na_2O	0.2667	0.1399	0.3425	0.5875	0.0970	0.4997	-0.6102	-0.1908	0.5035	-0.4620	1.0000			
$\sum \text{Fe}$	0.7297	0.2399	0.3994	0.9736	0.3143	0.0104	-0.7368	-0.3197	0.2815	0.2798	0.5824	1.0000		
$\sum \text{Mn}$	-0.6159	-0.2145	-0.3421	-0.5957	-0.7524	0.1753	0.9203	-0.2896	0.1017	0.0332	-0.4158	-0.7402	1.0000	
$\sum \text{J}^{13}\text{C}$	-0.0321	0.4084	0.2442	-0.4658	0.3085	-0.4654	0.1955	-0.2715	-0.5490	-0.1149	-0.2811	-0.3553	0.0109	1.0000

(15 samples)

Trace elements

Among the trace elements first of all the Co and Ni are worthy of mention, in the samples from the over- and underlying black shale of the main bed the Co content may be as high as tenth percent (Tables 5b, 6b, Fig. 13i).

In the radiolarian clay marlstone rock group Zn occurs in lower quantities except the sample deriving from the directly overlying sediment, but shows some enrichment in the carbonatic ore samples. Ni and Pb are found in the black shale in somewhat greater amounts. Cu and V show higher concentrations also in the clayey formation though to slight extent. The maximum of Ti content is related also to this formation. In some samples of grey carbonatic Mn ore Ag displays smaller enrichment.

On the basis of trace element distribution of manganiferous formations of the Úrkút basin it is obvious that the environmental factors needed to the formation of black shale (low Eh and pH, decomposing organic matter, lack oxygen, lack of water mixing etc.) were favourable to the enrichment of certain elements.

In the determination of the host mineral phases of the main and trace elements as well as in the analysis of textural features the microprobe investigations have great importance.

Based on the microprobe analyses the Co, Ni and Ag can be assigned to mineral phases.



Fig. 16a. Sulfidic (Co, Ni) ore dissemination in the radiolarian clay marlstone, Úrkút. Backscattered electron image. Sample GR 2. Lighter phases in the picture are of Co and Ni content



Fig. 16b. Ni X-ray picture



Fig. 16c. Co X-ray picture



Fig. 16d. S X-ray picture




50 μm 

Fig. 17a. Fe-Co-(Ni)-sulfide ore dissemination in bands in the underground section of Úrkút. Backscattered electron-image. Sample Z 6. Light grains contain (Fe, Co, Ni)-sulfides, the surroundings contain Mn and Ca



Fig. 17b. Ni X-ray picture



Fig. 18a. Backscattered electron image. Sample Z 6. Composition is the same as in Fig. 17a.



Fig. 18b. Co X-ray picture



Fig. 19a. Sulfidic (Ag) ore dissemination in the grey carbonatic Mn ore, Úrkút. Backscattered electron image. Sample GR 8. The light grain is of (Ag, S) content



Fig. 19b. Ag X-ray picture

The black shale (radiolarian clay marlstone) and carbonatic Mn ore contain smaller sulfidic ore indications occurring in disseminations or in strips (Co-Ni-sulfide, Co-Ni-Fe-sulfide, Ag-sulfide, Co-pyrite, Ni-pyrite, Pb-sulfide; Figs. 16a-d; 17a-b; 18a-b). In the sample Z 6 of the profile from deep horizon the Co(Ni)-Fe-sulfide ore dissemination lying in strips occurs among the layers more abundant in clay (Fig. 18a-b). The size of the sulfidic ore grains varies between 1 and 60 μm . The Co/Ni ratio of this mineral phase is changing, Fe remains close to the detection level. Ag-sulfide could be determined solely in the grey carbonatic Mn ore (Fig. 19a-b). In the profile Ba occurs only in traces. In one sample Bi-containing mineral grains were identified that are Bi-ochres or elementary Bi phases.

MINERAL COMPOSITION

The mineral composition of the samples from the northern part of the western field, shaft No. III and from the deep horizon are comprehended in Tables 8a-b, in a distribution according to profiles.

In the studied formations 21 minerals occurred, the distribution of which according to mineral groups and rock types are seen in Tables 9a-b. The major part of minerals is of syn- and dia-epigenetic origin except the probably detrital quartz and rutile and a part of clay minerals.

In the main bed six carbonate minerals were identified, their proportion in the profile is constant. The main Mn-mineral, at the same time the main carbonate mineral is rhodochrosite, and in bed No. II in addition to siderite calcite, manganocalcite, dolomite and subordinately ankerite. Rhodochrosite is typical, well-crystallized ($<2 \mu\text{m}$). In some cases calcite has copnsiderable Mn content (d-value displacement).

The clay composition of the samples is monotonous both from the qualitative and from the quantitative point of view. The lack of kaolinite is conspicuous though sometimes occurs in subordinate quantity.

Among the clay minerals four main types could be distinguished, these are as follows:

1. 10\AA phyllosilicate (sericite-muscovite and celadonite-like components),
2. 10\AA phyllosilicate with swelling interstratification,
3. smectite (Fe-montmorillonite, nontronite),
4. chlorite (GRASSELLY et al., 1985, 1990).

The directly over- and underlying black shale of the main bed contains rather illite, in addition celadonite (KAEDING et al., 1983) and greater amounts of smectite (montmorillonite) occur. Kaolinite and chlorite occur rarely. The overlying clay contains pyrite of three to four times higher amounts than the underlying part. Quartz occurring as main components is poorly crystallized.

Table 8a.

X-ray diffraction mineral composition of samples, northern part of the western mine field, Úrkút, shaft No. III (GRASSELLY, et al., 1985)

Sample No.	Mineral composition
GR 1.	quartz, rhodochrosite, goethite, rutile, 10Å-phyllsilicate, illite
GR 2.	10Å-phyllsilicate, smectite (montmorillonite), glauconite, anatase, rutile, chlorite(tr), gypsum, dolomite, pyrite, quartz, feldspar, (tr), zeolite (tr), clinoptilolite, heulandite
GR 3.	green part - quartz, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, smectite, chlorite, gypsum, rutile grey part - rhodochrosite, quartz, pyrite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, kaolinite(tr), smectite (montmorillonite)
GR 4.	dark-green part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, goethite, rutile grey part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, quartz, Mn-calcite, chlorite(tr) light-green part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, quartz, chlorite(tr)
GR 5.	brown part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, illite, goethite, rutile greenish-grey and black part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, goethite(tr)
GR 6.	rhodochrosite, goethite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, smectite (montmorillonite)
GR 7.	brown part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, illite, smectite, goethite, quartz, calcite(tr) light-grey part - rhodochrosite, quartz, Mn-oxide, gypsum, 10Å-phyllsilicate(tr) light-brown part - rhodochrosite, anatase, pyrite, gypsum, 10Å-phyllsilicate(tr), smectite(tr), Mn-oxide(tr) black part - rhodochrosite, smectite, 10Å-phyllsilicate(tr), gypsum, pyrite, anatase, quartz(tr), Mn-oxide
GR 8.	grey part - rhodochrosite, calcite, gypsum(tr), 10Å-phyllsilicate(tr) brown part - rhodochrosite, pyrite, anatase, gypsum, 10Å-phyllsilicate, glauconite, quartz
GR 9.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, hematite(tr)
GR 10.	rhodochrosite, smectite, pyrite, glauconite, anatase
GR 11.	green part - rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, goethite, quartz(tr) light-brown part - rhodochrosite, glauconite, celadonite, kaolinite(tr)
GR 12.	rhodochrosite, pyrite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, zeolite, clinoptilolite(tr), chlorite(tr)
GR 13.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite
GR 14.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, glauconite, celadonite, pyrite, smectite(tr)
GR 15.	quartz, pyrite, 10Å-phyllsilicate, illite, glauconite, celadonite, siderite, zeolite, clinoptilolite, heulandite, mordenite, smectite (montmorillonite), dolomite-ankerite, rutile, gypsum, chlorite(tr)
GR 16.	quartz, calcite, pyrite, smectite (montmorillonite), 10Å-phyllsilicate, illite, glauconite, celadonite, dolomite, stilbite, gypsum, chlorite, rutile, anatase
GR 17.	quartz, calcite, smectite (montmorillonite), Mn-oxide, pyrite, dolomite-ankerite, chlorite, clinoptilolite, gypsum, siderite(tr), 10Å-phyllsilicate, illite, rutile, chlorite(tr)
GR 18.	quartz, calcite, pyrite, dolomite, gypsum, rutile, anatase, zeolite, clinoptilolite, 10Å-phyllsilicate, illite, smectite (montmorillonite)
GR 19.	siderite, rhodochrosite, calcite, pyrite, 10Å-phyllsilicate
GR 20.	quartz, calcite, pyrite, dolomite-ankerite, anatase, 10Å-phyllsil.(tr)

Table 8b.

X-ray diffraction mineral composition of samples, Úrkút, shaft No. III, western mine field, deep level (GRASSELLY et al., 1985)

Sample No.	Mineral composition
I.	calcite, rhodochrosite, quartz, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, smectite, chlorite
II.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate (partly celadonite 060 1.506) with swelling intercalation, chlorite, quartz, goethite
III.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, smectite, goethite, quartz(tr), chlorite(tr), calcite(Mn), alunite
IV.	rhodochrosite, goethite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, smectite, chlorite
V.	rhodochrosite, smectite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, chlorite(tr), quartz(tr)
VI.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, smectite, quartz(tr)
VII.	rhodochrosite, 10Å-smectite mixed structure, goethite, quartz, chlorite
VIII.	rhodochrosite, smectite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, goethite
IX.	rhodochrosite, smectite, goethite, manganite, 10Å-phyllsilicate(tr)
X.	rhodochrosite, goethite, manganite, smectite
XI.	rhodochrosite, smectite, Mn-chlorite, 10Å-phyllsilicate, pyrite
XII.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, celadonite, sericite-muscovite, goethite
XIII.	rhodochrosite, 10Å-phyllsilicate, celadonite, sericite, muscovite, goethit
XIV.	Mn-calcite, rhodochrosite, calcite, smectite, pyrite
XV.	quartz, calcite, rhodochrosite, zeolite (clinoptilolite), pyrite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, smectite, chlorite
XVI.	quartz, calcite, pyrite, clinoptilolite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, chlorite(tr), smectite
XVII.	quartz, calcite, pyrite, dolomite, heulandite-clinoptilolite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, smectite(tr), chlorite(tr)
XVIII.	quartz, pyrite, calcite, dolomite, rhodochrosite, smectite, 10Å-phyllsilicate(tr), chlorite(tr)
XIX.	rhodochrosite, quartz, calcite, pyrite, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation, chlorite(tr), smectite(tr)
XX.	calcite, quartz, 10Å-phyllsilicate with swelling intercalation (illite-smectite mixed structure, chlorite(tr), smectite(tr), rutile
XXI.	quartz, goethite, 10Å-phyllsilicate, celadonite, calcite

Table 9a.
X-ray diffraction mineral composition of samples according to mineral groups and rock types, Úrkút, shaft No. III,
northern part of the western mine field

MINERAL PHASE	UNDERLYING LIMEMARL	Mn-CARBONATE ORE DEPOSIT		BLACK SHALE
		MAIN BED	BED No. II.	
Silicates	Quartz Illite	Quartz	Quartz	Quartz
		Celadonite -	Illite	Illite
		glauconite	Montmorillonite	Montmorillonite
		Chlorite	K-feldspar	Chlorite
		Kaolinite		Celadonite
Sulfides		Montmorillonite		Zeolite
		Zeolite		K-feldspar
Sulfates		Pyrith (rare)	Pyrith	Pyrith
				Co-Ni-S, Ag-S, Pb-S (traces)
Oxides	Goethite Rutile	Gypsum	Gypsum	Gypsum
		Goethite	Rutile	Rutile
		Hematite (rare)		
Carbonates	Rhodochrosite Dolomite	MnO ₂		
		Rhodochrosite	Siderite	Calcite
		Manganocalcite (rare)	Rhodochrosite	Siderite
		Calcite (rare)	Calcite	Dolomite
				Ankerite

Table 9b.
X-ray diffraction mineral composition of samples according to mineral groups and rock types, Úrkút, shaft No. III, western mine field, deep level

MINERAL PHASE	UNDERLYING LIMEHARL	Mn-CARBONATE ORE DEPOSIT MAIN BED	BED No II.	BLACK SHALE
Silicates	Quartz Chlorite Smectite	Quartz Celadonite - glauconite Chlorite Smectite Sericite - muscovite	Quartz Chlorite Smectite	Quartz Smectite Chlorite Zeolite
Sulfides	-	Pyrite (rare)	Pyrite	Pyrite
Oxides	Goethite	Goethite Manganite ?		
Carbonates	Calcite Rhodochrosite	Rhodochrosite Mn-calcite (rare)	Rhodochrosite Calcite	Calcite Dolomite Rhodochrosite

A part of the Mn carbonatic ore samples is macroscopically inhomogeneous, these were investigated after grouping them according to the color. The differences in color and the different distribution of trace elements are caused by the different proportions of the mineral phases.

The grey-brown and the green Mn ore types of the main bed display different features. The grey-brown group (samples GR 8, 10, 12, 14) are characterized by an average rhodochrosite content of 60w% (as maxima 70-80w%), the green group contains only 40-50w% rhodochrosite. On the contrary, in the green group considerable amount of clay minerals occurs (20-30w%), in the grey-brown group clay minerals occur at the level of detection. The difference in composition can be fairly well followed in the chemical data (Tables 5a-b, 6a-b, Fig. 13). The green-coloured group of higher clay content has also greater trace element contents.

The formation is characterized locally by the occurrence of silicification, chert lenses and strata.

Among accessory minerals zeolite (clinoptilolite, heulandite, mordenite) is characteristic first of all of the black shale, but can be detected also in the ore. The local occurrence of gypsum is probably the result of local oxidation effect.

When investigating the goethite, hematite and manganite (MnO_2) distribution along the profile together with that of pyrite content, further information can be gained on formation conditions of ore accumulation (Tables 9a-b). Goethite and in one case hematite can be identified solely in the carbonatic Mn ore samples. In addition to the ore, manganite occurs also in the black shale. Thus, in the manganese ore, besides rhodochrosite the iron is present in Fe^{3+} form, the interpretation of which will dealt with in the comprehensive chapter.

The distribution of pyrite in the profile shows a more complex picture. Its quantity is greatest in the black shale samples, locally and rarely it occurs also in the grey ore type.

Moving upward in the profile deriving from the northern part of the western field the green strips of lower rhodochrosite and considerable clay mineral content are pyrite-free, while the grey strata consisting nearly completely of rhodochrosite are pyrite-bearing. From above the main bed is closed by pyritiferous sample above the radiolarian clay-marl. In bed No. II ferri-mineral does not occur but pyrite and siderite are characteristic.

DETRITAL AND AUTHIGENIC MINERAL GRAINS

The Mn carbonatic formation is poor in detrital grains. In the course of microprobe investigations in roughly 80 samples only about 150 mineral grains occurred (Table 10), some mineral types, e.g. phosphorite, rutile, quartz, dolomite and Fe-Co-sulfide occur in masses in certain

Table 10.

Detrital grains of the Mn-carbonate formation of Úrkút

Possible mineral phase (elements determined by EPMA)	Size (μm)	Sample code	No. of grains
Sulphides			
calcopyrite (Cu, Fe, S)	5	IV	1
Cu, S	1	IX	2-3
Fe, Co, S	2-10	Z6; Z7	abundant
Zn, S	1	Z7	1
Sulphates			
barite (Ba, S)	1-2	GR6, 15; XI; XII	6
Oxides			
goethite (Fe)	10	GR6, 7; SZU6	14
hematite (Fe)	10-20	M2B; UP6	3
rutile (Ti)	3-5	SZU21; 17A; 22P	abundant
magnetite? (Fe, Mn>Ti)	8	SZU1	1
Cr-spinel?, Cr-magnetite (Fe, Cr)	16	SZU12	1
magnetite? (Fe, Ni, Cr, Mn)	2-3	GR4; I	2
ilmenite (Ti>Fe)	1-20	GR4, 10, 13; M5; A1; SZU21; I; XVIII	16
Fe (Ti)	5-30	XX; Z6; Z5	abundant
Bi	2-8	SZU15	5
Silicates			
zircon (Zr, Si)	1-20	GR1, 3, 4, 5, 18; SZU10; 22P; UP5, V, XII; XX	42
quartz	10-20	M1; I; VII; IX; XIX; XX XVIII	sometimes abundant 2-3
feldspar	10		
Carbonates			
bastnaesite? (Ce, La)	6	SZU16	1
siderite (Fe)	5-15	GR19	1
dolomite (Ca, Mg)	10-30	Z5, 7; I; III; IV; VII; VIII; XI; XII; XIV	abundant
smithsonite (Zn)	30	SZU19	1
Phosphates			
apatite (Ca, P)	10-60	SZU19, 21, 22; FIIIA 1SZ; III; IX, XVIII; M1; SZU25/A	10
phosphorite aggregates (Ca, P)	20-80	9A; IV; XIII; XV	sometimes abundant
REE-bearing phosphates	2-5	SZU10, 21, 22	6
monacite	1-30	GR5, 14, 15, 18; SZU22; UP5	6
(Ce, Ti, K, Ca, P)	2-10	GR8, 22, P2	5
(La, Ce, Ca, P)	5	GR15	1
(Ni, P)	30	M2A	1
Chlorides			
(K, Cl)	1-100	SZU25A; 1SZ, XII	3

Sample codes, which can not be found in the List of Samples are from the collection of GYULA GRASSELLY, and collected from the Úrkút mine, shaft No. III, western mine field.

samples. Major part of mineral grains was formed during or subsequently to sedimentation. In addition to pyrite these are as follows: apatite, phosphorite, REE-bearing phosphate, Ce-apatite, Ce-Ti-K-phosphate, La(Ce)-phosphate, basnaesite, barite, goethite, hematite, siderite, smithsonite, anatase, Bi-ochre?, metal sulfides. The most frequently occurring mineral is the pyrite that is characteristic first of all of the radiolarian clay marlstone with individual grains or disseminations, in different size and forms.

Mineral grains of detrital origin (about 50 pieces) are as follows: zircon (unzoned), quartz, monacite, rutile, magnetite (Cr, Ni), ilmenite.

The number of detrital grains is low, their size is small, no tendency occurs in the occurrence, thus are unable to be the basis of conclusions concerning the provenance area and source rocks.

MICROFOSSILS

In the course of miroprobe investigations microfossils were found several times. In 26 of the 80 samples microfossil fragments could be identified. Their determination was carried out by Joachim Blau (Giessen, oral communication, 1989).

The qualitative distribution of microfossils and biogenic clasts is summarized in Table 11. Radiolarians or nannoplankton of calcareous shells

Table 11.

Microfossils of the Mn-carbonate ore of Úrkút		
(?)	2	Calcariferous Nannoplankton
	1	Ophthalmidium sp. (benthos)
	19	Echinoderm fragments
	8	Crinoid fragments
(?)	1	Schizosphaerella
		Not determinable
	2	Sessil microorganisms
	2	Foraminifers
	2	"Warmtubes"

(BLAU J., Giessen, oral communication, 1989)



50 μm

Fig. 20a. Backscattered electron image. Sample GR 5. The Foraminifer test is impregnated by Mn



50 μm

Fig. 20b. Backscattered electron image. Sample GR 16. Crinoid fragment with pyrite filling



50 μm

Fig. 20c. Backscattered electron image. Sample GR 16. Mn-impregnated microfossil



50 μm

Fig. 20d. Backscattered electron image. Sample GR 9. Echinoderm fragment

are common, their composition is of Mn(Ca), Ca or Si(Fe). In some samples the biogenic detrital material accumulates in strips.

As a whole, it can be stated that crinoid and echinoderm fragments are most frequent (Fig. 20a-d).

RESULTS OF VITRINITE REFLECTANCE MEASUREMENTS CARRIED OUT ON THE CARBONATIC Mn ORE OF ÚRKÚT

The frequency diagram of vitrinite reflectance values of some radiolarian clay marlstone samples (GR 2, 15, 16, 17, 18, 20) can be seen in Fig. 21 (LANTAI, oral communication, 1988). The Ro value is rather low, around 0.341, this evidences the immature state of organic matter of the black shale, the organic matter is of xylitic brown coal state that corresponds to early diagenetic maturity.

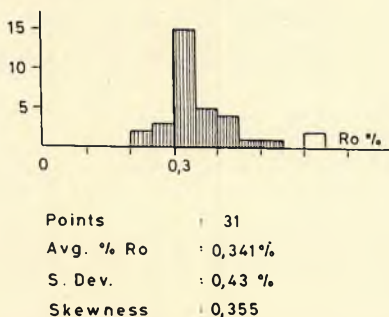


Fig. 21. Vitrinite reflectance frequency diagram of some radiolarian clay marlstone of Úrkút (LANTAI, oral communication, 1988)

SOME PECULIARITIES OF THE ORGANIC MATTER CONTENT OF THE ÚRKÚT RADIOLARIAN CLAY MARLSTONE (C_{ORG}- DETERMINATION, ROCK-EVAL PYROLYSIS AND GAS CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS

Measurement results concerning the organic matter content of the analyzed clay-marl samples are comprehended in Table 12, and these reflect organic matter rich material. This fact has required to study the features of the organic matter and its role in the Mn mineralization.

Major part of the samples is residual (C_{res}), about 87.4w%. As to the whole rock pyrolysis results the pyrolytic hydrocarbon content definitely increases from the under- to the overlying strata, from 1.23 to 16.38 kg/t

Table 12.

Geochemical and pyrolytic features of the radiolarian clay marlstone, Úrkút (POLGÁRI et al. 1992)

Sample	1. TOC %	2. C _{res} %	C _{bit} %	C _{hum} %	Pyrolytic hydrocarbon kg.t ⁻¹	IH T _{max} °C	CaCO ₃ %	$\beta (= \frac{C_{bit}}{TOC})$	DI	\overline{R}_0
GR-2	1.35	1.08	0.03	0.25	1.23	90 435	3.4	0.031	72	
GR-15	2.98	2.79	0.05	0.13	6.69	245 425	1.4	0.052	24	
GR-16	2.52	2.36	0.04	0.13	7.95	320 437	14.4	0.037	47	
GR-17	4.26	3.08	0.07	0.19	8.78	270 434	13.2	0.072	29	
GR-18	2.63	2.45	0.04	0.13	9.59	360 428	25.9	0.041	38	0.341
GR-20	3.88	3.66	0.05	0.17	16.38	390 439	21.2	0.051	32	
UR-OP-1	5.65	5.48	0.06	0.11	n.a.	490 425	1.2	0.011	-	
UR-162	2.63	2.39	0.02	0.23	-	211 423	34.5	0.008	-	
UR-165	4.56	4.32	0.06	0.19	-	113 428	21.0	0.013	-	
UR-172	3.09	2.85	0.04	0.20	-	289 429	20.2	0.013		
UR-176	3.35	3.16	0.05	0.14	-	230 429	24.6	0.015		

1. LECO

2. C_{res} = TOC - (C_{hum} + C_{bit})

(POLGÁRI et al., 1992). The bitumen and huminite contents are also remarkable. The bituminization coefficient varies between 0.031 and 0.072. The β -coefficient ($\beta = C_{\text{bit}}/C_{\text{org}}[\%]100$) varies between 1.1 and 2.8 relating to the autochthonous origin of bitumens. Asphaltenes are main constituents of bitumen (69.9-86.6w%). The proportion of oil fraction varies between 9.5 and 31.2w%, the proportion of tars is 0.9-14.1w%. The IR spectra of extracts indicated the presence of kerogens, poly-condensed aromatic systems. Other functional groups, CH-aliphatic groups are also present (Figs. 22, 23). Saturated aliphatic hydrocarbons are characterized by two maxima, the first occurs at C_{17} - C_{18} , the second at C_{21} - C_{22} carbon number, the CP index varies between 0.8 and 1.86 (Fig. 24).

Based on the Rock-Eval analyses the genetic potential (S_1+S_2) varies between 1.37 and 16.43 kg/t, out of which 0.05-0.14 kg/t is free, while 1.23-16.38 kg/t is pyrolytic hydrocarbon.

Except one sample (GR 2), on the basis of the pyrolysis H/C and O/C indices (Fig. 25) and of the H/C and T_{max} relationship, the organic matter lies in the field of kerogen type II. The exception, i.e. the sample GR 2 deriving from the directlly underlying strata of the main bed, is of kerogen type III (Espitalie et al., 1977).

As to the results of IR and Rock-Eval analyses, the organic matter of the radiolarian clay marlstone (black shale) involving the carbonatic Mn ore derives from marine and continental organic fragments that were deposited in bacterial and/or algal environment and were affected by continental humic substances. The transformation of the organic matter proceeded in a reductive environment. The residual type of bitumen, the presence of kerogens of type II and III as well as the phytane/pristane

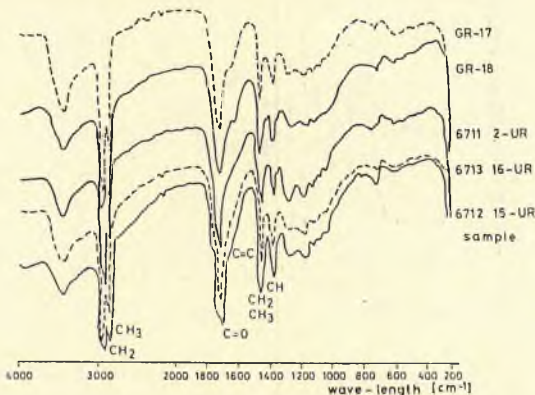


Fig. 22. IR absorption spectra of bitumen extracted from radiolarian clay marlstone of Úrkút (POLGÁRI, 1991)

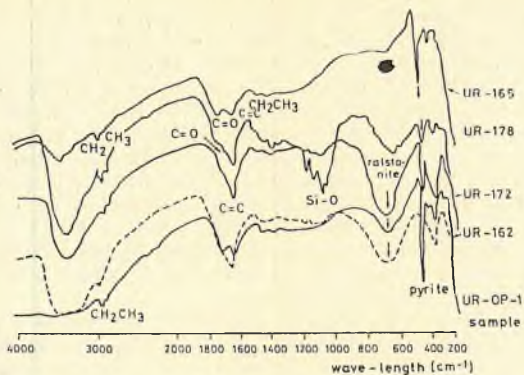


Fig. 23. IR absorption spectra of kerogens from the radiolarian clay marlstone of Úrkút (POLGÁRI et al., 1992)

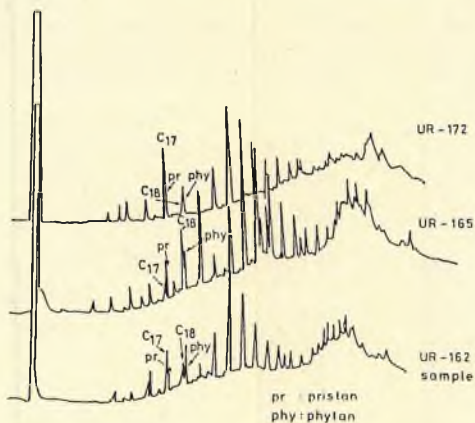


Fig. 24. Gas chromatograms of oil fraction of the bitumens from whole-rock samples, radiolarian clay marlstone, Úrkút (POLGÁRI et al., 1992)

ratio (0.77-1.01) suggest anoxic conditions during the evolution of the organic matter and shows high-grade maturity (diagenesis-catagenesis) in the course of diagenetic organic transformation.

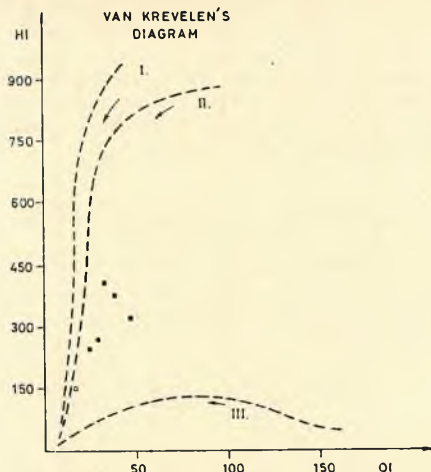


Fig. 25. H/C and O/C relationships of kerogen from the black shale, Úrkút (after ESPITALIÉ et al., 1977)

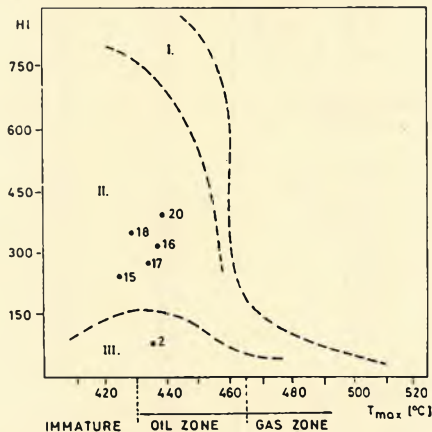


Fig. 26. H/C and T_{max} relationships of kerogen from the black shale, Úrkút (POLGÁRI et al., 1992)

RESULTS OF STABLE C AND O ISOTOPE ANALYSES

The oxygen-poor marine environments and the sediments accumulating in them are of special importance from the geochemical and economic points of view. Stable isotope analysis is a useful tool in the research of diagenesis of the carbonate and organic matter, and of the changes of pore water followed during burial. The stable C and O isotopic analyses of the Úrkút carbonatic Mn ore were carried out in order to obtain information on the source of Mn, on the enrichment mechanism of Mn and on the formation temperature of the system.

Table 13.

The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ values and Mn content of carbonates from the Úrkút manganese deposit (POLGÁRI et al. 1991)

Sample	$\delta^{13}\text{C}$ PDB	Std. dev.	$\delta^{18}\text{O}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW*	Std. dev.	Mn %
Shaft No.III. Northern part of Western Minefield						
1.	-14.10	0.007	-5.04	24.04	0.007	7.8
2.	-1.24	0.079	-0.76	30.08	0.119	0.7
4.	-8.78	0.006	+0.14	31.00	0.016	17.4
5.	-14.05	0.018	+0.30	31.17	0.057	27.2
6.	-20.22	0.013	+0.32	31.19	0.025	22.9
7.	-18.47	0.006	+0.70	31.58	0.007	21.7
8.	-30.78	0.011	-0.62	30.22	0.017	36.8
9.	-11.41	0.012	-0.52	30.32	0.015	27.2
10.	-17.90	0.011	-0.49	30.35	0.018	35.4
12.	-21.97	0.014	-0.22	31.09	0.014	31.9
13.	-13.02	0.016	-0.96	29.07	0.020	18.6
14.	R.M.***					
15.						
16.	-2.69	0.020	-2.34	28.45	0.036	0.9
17.	-2.81	0.037	-3.99	26.75	0.061	2.8
18.	-5.12	0.025	-2.96	27.81	0.028	7.3
19.	-11.08	0.028	-1.20	29.62	0.064	18.1
20.	-2.99	0.039	-3.59	27.16	0.081	1.8
Shaft No.III. Deep Level						
II.	-7.32		+1.60	32.51		24.7
III.	-15.61		+0.57	31.24		18.3
IV.	-12.13		+0.75	31.63		16.6
V.	-9.10		+1.61	32.52		28.2
VI.	-7.30		+1.45	32.35		29.6
VII.	-7.50		+0.86	31.75		24.0
VIII.	-17.19		+0.77	31.65		15.7
IX.	-15.93		+0.87	31.76		21.6
X.	-17.76		+1.08	31.97		27.9
XI.	-14.38		+1.12	32.01		28.9
XII.	-16.68		+1.11	32.00		19.2
XIII.	-17.98		+1.23	32.13		18.0
XIV.	-10.27		-0.56	30.28		17.6
XVIII.	-7.69		-0.90	29.93		5.1
XIX.	-10.15		+0.36	31.23		10.5

$$\delta^{18}\text{O SMOW} (‰) = 1.03086 \delta^{18}\text{O PDB} (‰) + 30.06$$

*** n.m. = no data

$$1000\ln\alpha = 1.01025$$

Samples

Stable C and O isotope analyses were carried out on 19 samples from the northern part of the western field, shaft No. III, and on 15 samples deriving from the deep horizon.

Results of stable isotope analyses and the Mn content of samples are seen in Table 13, the main mineral components of the samples are found in Table 14 (POLGÁRI et al., 1991).

Table 14.

X-ray diffraction mineral composition of samples analyzed for C and O isotopes (POLGÁRI et al., 1991)

Shaft No. III. northern part of the western mine field	Shaft No. III. deep level
Samples	Samples
1. illite>quartz>dolomite>rhodochr.	I. calcite>rhodochr.>quartz
2. illite>quartz>pyrite>dolomite> gypsum>K-feldspar	II. rhodochr.
4. rhodochr.>illite>quartz	III. rhodochr.>goethite
5. rhodochr.>illite	IV. rhodochr.>goethite
6. rhodochr.	V. rhodochr.
7. rhodochr.>goethite(?)	VI. rhodochr.
8. rhodochr.>calcite(?)	VII. rhodochr.>illite>mica>quartz
9. rhodochr.	VIII. rhodochr.>goethite
10. rhodochr.	IX. rhodochr.>goethite
12. rhodochr.	X. rhodochr.>goethite
13. rhodochr.	XI. rhodochr.
14. rhodochr.>illite(?)	XII. rhodochr.
15. quartz>illite>pyrite>K-feldspar plagioclase	XIII. rhodochr.>illite>mica>quartz
16. quartz>pyrite>illite>calcite> dolomite>plagioclase>gypsum	XIV. rhodochr.>calcite
17. quartz>pyrite>calcite>illite> dolomite>K-feldspar	XV. calcite>quartz>pyrite>dolomite
18. quartz>illite>calcite>rhodochr.> pyrite>gypsum(?)>K-feldspar	XVI. quartz>calcite>pyrite
19. rhodochr.>siderite>K-feldspar	XVII. quartz>calcite>pyrite>dolomite
20. pyrite>quartz>calcite>illite> chlorite>dolomite	XVIII. rhodochr.>quartz>calcite> dolomite>pyrite
	XIX. rhodochr.>quartz>calcite>pyrit
	XX. calcite>quartz

C isotope results

The $\delta^{13}\text{C}$ values of the manganiferous and Mn-free samples from the northern part of the western field. shaft No. III vary between -1.2 and -30.80‰ PDB (Table 13). Samples from the deep horizon represent only Mn-bearing carbonates, the $\delta^{13}\text{C}$ values fall into the range of -7.3 - -17.98‰ PDB.

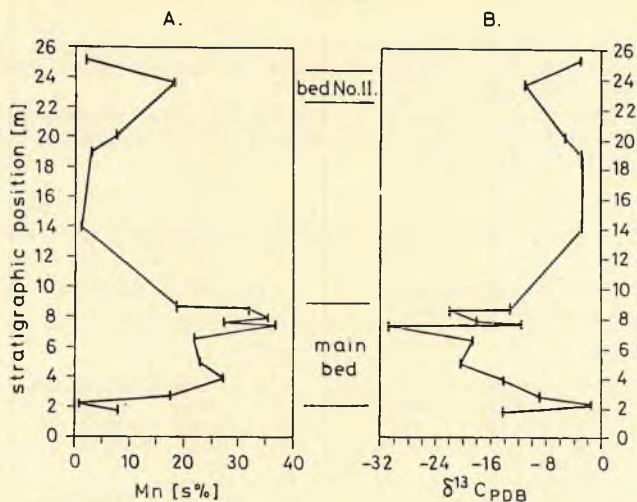


Fig. 27. Stratigraphic profile of (A) Mn content and (B) $\delta^{13}\text{C}$ values of bulk rock samples from Úrkút shaft No. III. The two ore horizons are labelled beds I (main bed) and II. Note the correlation of high Mn content with more negative $\delta^{13}\text{C}$ values (POLGÁRI et al., 1991)

In case of the profiles through the northern part of the western field and through the deep horizon the greatest negative values of $\delta^{13}\text{C}$ coincide with the horizons of Mn mineralization (Fig. 27; POLGÁRI et al., 1991). $\delta^{13}\text{C}$ values display greatest negative numbers in the main bed and in bed No. II. The Mn content of whole rock samples varies between 0.7 and 36.8w%. There is a moderate inverse linear correlation between the Mn content and $\delta^{13}\text{C}$ values ($r_0 = -0.648$, 31 samples; $r_{0 \text{ northern part}} = -0.7$; $r_{0 \text{ deep horizon}} = -0.46$; Fig. 28). It is to be noted, however, that determinations were made not from homogenized samples. Further, the isotopic data, the Mn concentration and the total organic matter content (TOC) show good exponential correlation (Fig. 29; POLGÁRI et al., 1991). As $\delta^{13}\text{C}$ values more and more negative, the TOC decreases a nearly constant value of about 0.5w%. Similarly, as manganese content increases, the TOC values decrease to a constant value of 0.5w%. The sudden, steep and unexpected break of this tendency follows at roughly 10w% Mn content. No other features of geometry of this tendency are

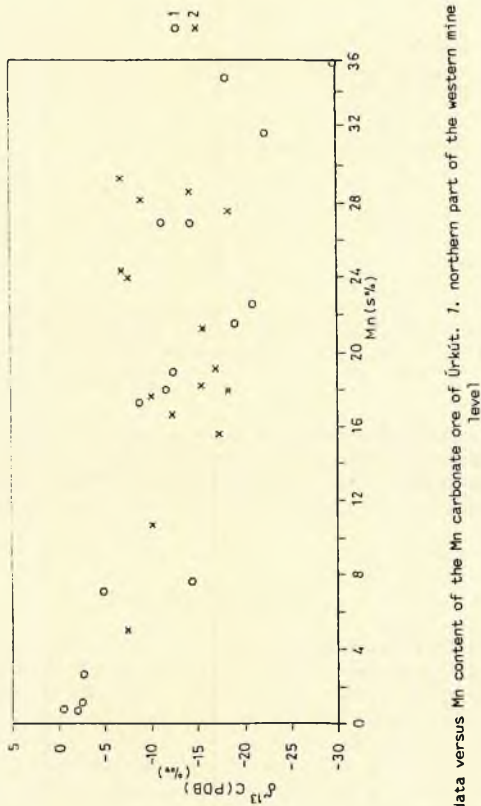


Fig. 28. $\delta^{13}\text{C}$ data versus Mn content of the Mn carbonate ore of Úrkút. 1. northern part of the western mine field; 2. deep

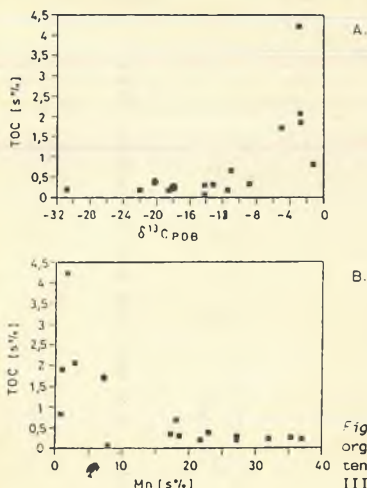


Fig. 29. Scatter plots comparing (A) total organic carbon versus $\delta^{13}\text{C}$ and (B) Mn content, for Mn-carbonate ore, Ürkút, shaft No III., northern part of the western mine field (POLGÁRI et al., 1991).

known, but the similar change of these tendencies relates to the fact that the Mn carbonate formation and the development of light isotopic composition was related to the decrease of quantity of the organic matter.

The $\delta^{13}\text{C}$ values of calcite of the radiolarian clay marlstone are around 0‰ PDB.

O isotope results

The $\delta^{18}\text{O}$ PDB values vary between -5.84 and $+1.61\text{‰}$ (Table 13).

O isotopic values do not display interpretable relationship as a function of the geological profile. The relationship between O isotope ratios and the Mn content is shown in Fig. 30. The O isotope ratio is independent of the Mn content, in case of ore sample its value is nearly constant. The $\delta^{18}\text{O}$ PDB values are lower in the black shales and in the underlying lime-marl, in the latter case, however, analysis was done not from rhodochrosite but from calcite. When studying the $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) values as a function of $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ones, the difference is much more marked (Fig. 31). Thus, the difference does not mean by all means temperature difference. The difference between $\delta^{18}\text{O}$ values measured in calcite and Mn-bearing carbonate is the same as the ^{18}O enrichment expected in Mn carbonate, determined by SHARMA-CLAYTON (1965) to the mineral/water

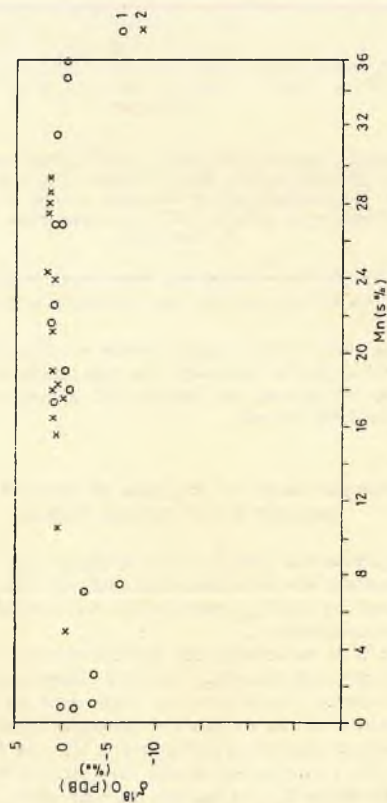


Fig. 30. $\delta^{18}\text{O}$ data versus Mn content of the Mn carbonate ore of Úrkút. 1. northern part of the western mine field; 2. deep level

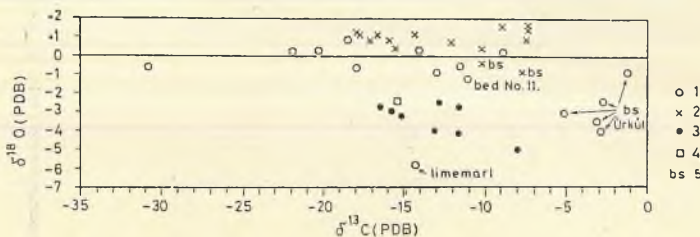


Fig. 37. Relationships between $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) and $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) values of Mn-carbonate ores from Úrkút (POLGÁRI et al., 1991), Molango (Mexico) and Moanda (Gabon). 1. Úrkút shaft No. III, northern part of the western field; 2. Úrkút shaft No. III, deep level; 3. Molango-Mexico (OKITA, 1987); 4. Moanda-Gabon (HEIN et al., 1989); 5. black shale.

fractionation. Though they carried out their experiments at high temperature, the relative behaviour can be probably applied also to lower temperatures.

When plotting the O and C isotope ratios as a function of Mn content (Figs. 28, 30, 31) it can be seen that the manganiferous samples $\delta^{13}\text{C}$ of greater negative values and the varied $\delta^{13}\text{C}$ values are accompanied by relatively constant $\delta^{18}\text{O}$ values.

Evaluation of isotopic results on the basis of chemical and mineral compositions and of textural features

In the manganiferous and Mn-free minerals the C isotope data of stratified sedimentary Mn carbonate ores indicate that Mn mineralization could be generated by the C_{org} decomposition due to Mn^{4+} reduction, under oxygen-poor conditions.

The source of C of carbonates may be different, i.e. the bicarbonate of seawater, the bicarbonate deriving from the diagenetic decomposition of C_{org} in the sediments, the dissolution from primary marine carbonates and the combinations of the sources and processes listed. In the C isotopic composition the most significant difference is that the $\delta^{13}\text{C}$ PDB values of seawater and primary marine carbonates vary around 0‰ ($\pm 2\text{‰}$), while the C deriving from the C_{org} is lighter, i.e. -20‰ to -30‰ (HUDSON, 1977; BERGER-VINCENT, 1986). C of only C_{org} origin may occur in closed pore water system. In the course of anaerobic methane oxidation positive $\delta^{13}\text{C}$ PDB values are characteristic. The C isotope ratios of carbonates precipitating in marine environment may vary between 0 and -30‰ in the proportion corresponding to that of the C sources (COLEMAN, 1985),

e.g. -15‰ indicates the mixture of C deriving in 1:1 ratio from C_{org} and marine carbonate. The oxidation of C_{org} , and at the same time its isotopically light C source can be deduced in sedimentary environment to nitrate reduction (NR), Mn^{4+} reduction (MnR), Fe^{3+} reduction (FeR), sulfate reduction (SR) and decarboxylation (D) (HUDSON, 1977; IRWIN et al., 1977). The trace element content of carbonates formed during these processes is different.

The inverse linear correlation between Mn content and C isotope ratios, that is characteristic also at Úrkút, can be attributed to the interrelated Mn-oxihydroxide reduction and organic matter oxidation (OKITA, 1987; OKITA-SHANKS, 1988). The strong decrease of TOC in the environment of high Mn content and negative $\delta^{13}\text{C}$ values emphasizes also the role of organic matter in Mn mineralization. The C isotope composition of the ore zone is much lighter at Úrkút than that of primary marine, but is heavier than that of the pre organogenic carbonates. This isotopic composition may be the result of sulfate reduction or of mingling of varying ratio of different C sources. It is generally accepted that sulfate reduction results in the precipitation of carbonate minerals of about -15‰ $\delta^{13}\text{C}$ PDB value (COLEMAN-RAISWELL, 1981) this, however, is not in harmony with the pyrite deficiency experienced in the ore zones of Úrkút.

Though in the Úrkút region no C isotope data are available measured on organic matter, the organic matter of the Jurassic sediment may be as light as -32‰ PDB (BERGER-VINCENT, 1986; JENKYNs-CLAYTON, 1986). Thus, the most probable explanation of the isotopically lightest C values of Úrkút is that the CO_2 released during the oxidation of the organic matter did not mingle with C source of 0‰ i.e. deriving from seawater. Nevertheless, the change of $\delta^{13}\text{C}$ values within wide extreme values (Table 13) relates to the fact that in the course of diagenesis there was a mingling with the normal seawater of presumably 0‰ value, in different proportions. The ratio of mingling was least in case of greatest negative values, in this case no normal seawater contribution of 0‰ existed and this may reflect conditions of closed system at Mn carbonate precipitation (POLGÁRI et al., 1991). Nevertheless, there is no reason to presume in the Úrkút basin the bicarbonate would be lacking in the seawater, since carbonatic formations are common in the environment of mineralization. Thus, the negative $\delta^{13}\text{C}$ values relate to the restricted mingling or lack of ore forming solution (pore water) and bicarbonate deriving from seawater.

On the contrary, the $\delta^{13}\text{C}$ value of calcite samples deriving from the non-metalliferous zone of Úrkút is around 0‰ , i.e. characteristic of the seawater. This value is in harmony with the composition of the Jurassic sea. VEIZER-HOEFS (1976) concluded that in the isotope composition of carbonates no considerable change followed in the Late Mesozoic. For the sake of completeness it is to be noted that in the Jurassic, in the carbonates formed in oxidative environment a slight displacement towards

the heavy isotopic C values can be observed ($+3\text{‰}$ PDB). This positive anomaly that can be found also in the Jurassic of the Gerece Mountains was supported also by JENKYN-CLAYTON (1986). They explained this positive anomaly with the phenomenon that the accumulation of considerable quantity of the light organic C fraction in the sediment led periodically to the relative enrichment in ^{13}C of the oceans.

At the time of deposition of the radiolarian clay marlstone oxygen-poor or oxygen-free conditions prevailed (free H_2S in the water column above the sediment) and this is proved by the thin-stratified laminated structure and the complete lack of benthonic fauna. The relationship between Fe and S^{2-} relates to the fact that the syngenetic pyrite formation was determined by the reactive available Fe and not by S^{2-} quantity produced by sulfate reduction. In the course of sedimentation and of early diagenesis, respectively, in the radiolarian clay marlstone the precipitation of marine carbonate (calcite) could proceed mainly from marine hydrocarbonate source or it is partly or totally of detrital origin (the $\delta^{13}\text{C}$ values-very around 0‰ PDB).

O isotope data could refer to the depth of precipitation but in our case the obtained $\delta^{18}\text{O}$ data cannot be evaluated from this aspect since the temperature-fractionation behaviour of oxygen is unknown during rhodochrosite precipitation.

The O isotopic composition of carbonate minerals depends on the O isotopic composition of the solution and on the temperature of precipitation. The temperature-dependent fractionation between the solid phase and the solution has been the object of extended researches, but is known first of all in case of calcite and dolomite (O'NEIL et al., 1969; SHARMA-CLAYTON, 1965). The temperature dependence of the O isotope composition of Mn carbonate has not been investigated so far though the relative changes of isotopic composition are with high probability similar to those of calcite. On this basis, at higher temperatures the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of carbonate becomes lighter at the given ^{18}O content of the water. In the course of burial the $\delta^{18}\text{O}$ value of diagenetic carbonates becomes more and more negative reflecting the increasing temperature as a function of depth (OKITA et al., 1988). Finally, the subsequent changes of isotopic compositions may be caused by the formation in great depths or by the interaction with metamorphic fluids.

In case of Úrkút the O isotope ratio of the analyzed carbonates is uniformly light but somewhat heavier than that is characteristic in case of marine precipitations in the Jurassic ($0\text{--}5\text{‰}$ PDB; VEIZER-HOEFS, 1976), but is similar to the products of early diagenesis. In case of oceans older than Tertiary the change of O isotope ratio is unknown though as to the investigations the $\delta^{18}\text{O}$ value of limestones and cherts increases with decreasing geological age (VEIZER-HOEFS, 1976; KNAUTH-EPSTEIN, 1976; PERRY, 1967 etc.).

When using the data of calcite of the Úrkút bed (black shale, underlying lime-marl) the precipitation followed at low temperature ($T^{\circ}\text{C} < 10^{\circ}\text{C}$) when presuming the Jurassic sea of -5‰ PDB O-isotopic composition (Fig. 32). Nevertheless, if the seawater was of 0‰ PDB and the O

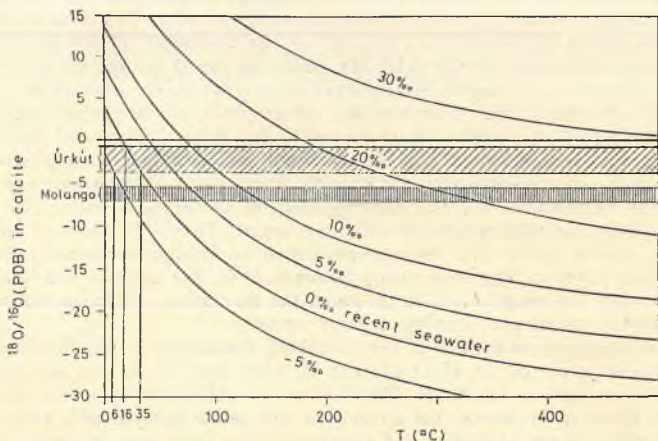


Fig. 32. $\delta^{18}\text{O}$ values in calcite as a function of temperature (in case of waters of different origin (SMOW), Úrkút and Molango (Mexico), (OKITA, 1987)

isotopic composition of calcite did not subsequently change, the temperature of precipitation could be between 20 and 40°C . In Úrkút no metamorphic effect followed and on the basis of the immature state of organic matter (vitrinite reflectance) a subsequent thermal effect cannot be presumed, either. When presuming that subsequently to the formation no exchange followed, further assuming that Mn mineralization developed similarly as today, the low temperature formation of the Mn deposit can be probabilized. This temperature is too high to the precipitation from seawater (though the Jurassic ocean was warm), but excludes the hydrothermal or ultradeep replacement and is in harmony with the diagenetic formation. The $\delta^{18}\text{O}$ content of Mn carbonate is greater (it is heavier) than those of mainly calcite (black shale), that may be caused by the different fractionation factor of rhodochrosite and calcite.

The joint evaluation of the deposits of Úrkút, Molango in Mexico (OKITA et al., 1988), Taojiang in China (OKITA-SHANKS, 1988) and Moanda in Gabon (HEIN et al., 1989) led to similar conclusions, geochemical, mineralogical and isotopic features display many similarities. Almost all these deposits are characterized by the occurrence of

monomineralic ore zones consisting of rhodochrosite, by the fine grain size, the lack of fauna and flora and of pyrite as well as by the correlation of Mn content both with the negative $\delta^{13}\text{C}$ and with the TOC values.

In case of the deposits mentioned above the average $\delta^{13}\text{C}$ values are rather similar in the ore zones: in the Molango deposit -15‰ , in the Úrkút deposit -14.5‰ , in the Moanda deposit -15.4‰ . The $\delta^{18}\text{O}$ values are somewhat different, i.e. smaller in the Mesozoic Molango and Proterozoic Moanda deposits (Fig. 31). Based on the O isotope values the Úrkút deposit is of lowest temperature among the three occurrences. In case of Molango a slight metamorphic effect prevailed that might cause slight temperature increase. Authors mentioned above interpreted the C isotope data as an evidence of the fact that Mn carbonate precipitated from a carbonate reserve that was strongly fractionated by carbonate contribution depleted in ^{12}C . The decomposition of the organic matter could be the most probable source of this component. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the Úrkút deposit agree with those experienced in foreign sedimentary Mn carbonate deposits. The relationship between $\delta^{13}\text{C}$, Mn content and TOC agrees with the imagination, as to which the formation of Mn carbonate is related to the oxidation of the organic matter.

The manganeseiferous shale of the Strubberg Formation in the Northern Calcareous Alps has an MnO content of more than 5w%, the maximal value is as high as 15-20w% (BERAN et al., 1983). Mn occurs in carbonate phase in mudstone that underwent anchizonal metamorphic effect. Concerning its age (Jurassic) and occurrence this formation is similar to the Úrkút deposit and is at the same time closest similar occurrence. Unfortunately, no stable C and O isotope measurements were made from this formation, thus from this aspect it cannot be compared either to the Úrkút or to the other mentioned occurrences. This would be all the more important because it could provide new data from the genetic aspect. As to FAUPL-BERAN (1983), originally a C_{org} -rich radiolarian mud with sponge spicules accumulated than the siliceous shells were dissolved. In the reductive environment of high alkali content primary Mn carbonate of collomorphic texture was formed. In the subsequent diagenetic step the initial carbonate phase underwent repeated dissolution and precipitation processes (diagenetic Ca-rich rhodochrosite, kutnahorite, Mn-rich calcite). It can be presumed that the source of Mn could be occasional submarine volcanic-hydrothermal effect.

SEDIMENTATION AND DIAGENETIC CONDITIONS OF THE ÚRKÚT CARBONATIC Mn ORE AND SOURCE OF Mn

The petrological, mineralogical, chemical and isotopic compositions of the Úrkút carbonatic Mn deposit discussed in the previous chapter relate to the series of events during the formation of the deposit as follows.

Depositional environment

Based on stratigraphic and petrological features the sediment accumulation proceeded on trenching, rifting continental carbonate platform. There was a basin of the Tethys where the sediment rich in organic matter accumulated. Surface waters were characterized by high biological productivity, the bottom waters, however, could be oxygen-poor (occasionally oxygen-free, anoxic) due to the developed water stratification that is proved by the accumulation of laminated C_{org} -rich marl (lack of benthic fauna). Mn could enrich in the oxidation/reduction boundary zone as Mn-oxihydroxide (Fig. 33).

The Úrkút region could be a marginal basin isolated from the open sea by a submarine threshold where the lack of vertical sea currents created water stratification and occasionally oxygen-poor/anoxic conditions on the bottom. The oxygen-poor water strata provided favourable conditions to the concentration of Mn in solution and to its transport.

Mn enrichment mechanism

The oxygen-poor seawater developed in the Úrkút basin became enriched in Mn^{2+} ions and simultaneously the Mn was separated from Fe while pyrite was formed. This separation could follow partly during transportation. Thus, the oxygen-poor seawater, as transporting and accumulating medium of Mn^{2+} served as an ore-forming solution.

The spatial separation of Mn and Fe was incomplete. As a result of this the Mn-rich ore strata and the dark, pyritiferous C_{org} -rich laminated radiolarian clay marl produce a "layercake" structure. It seems so that at the time of thickening of the oxygen-poor water layer the pyritiferous C_{org} -rich black mud accumulated that turned later into the thin-stratified dark-grey clay-marl. Contemporaneously, the dissolved Mn content of seawater increased (Fig. 34). When the oxygen-poor water layer became thinner or when due to certain reason the dissolved oxygen content increased, the Mn oxihydroxide precipitating close to the redox interface fell down as the precursor of carbonatic ore, it accumulated in the sediment without re-dissolution and in addition to C_{org} , clay minerals and other fine-grained clastics it became significant component (FORCE-CANNON, 1988).

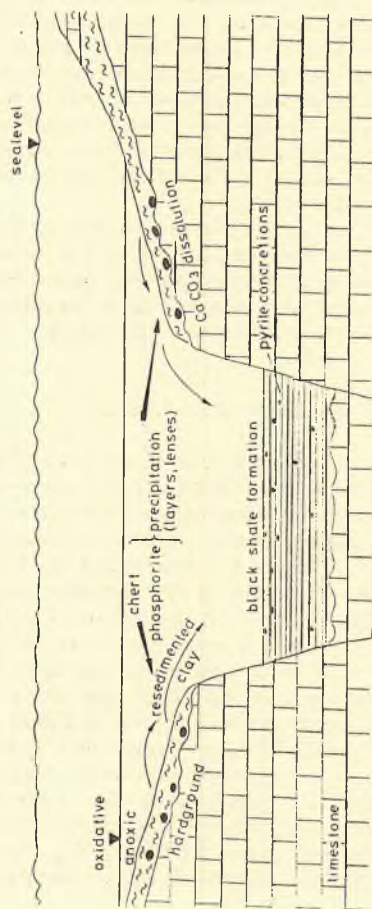


Fig. 33. Possible depositional environment of the Mn carbonate ore of Úrkút

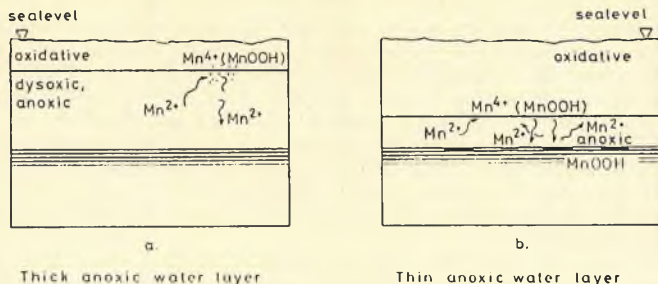


Fig. 34. Process of Mn accumulation in the Úrkút basin

Mn carbonate as early diagenetic product

The Mn carbonate formed during the early diagenesis. Similarly to other huge Mn carbonate accumulations, e.g. Molango in Mexico (OKITA, 1988), Moanda in Gabon (HEIN et al., 1989), Taojiang in China (OKITA-SHANKS, 1988), the Úrkút deposit was also generated by diagenetic processes. Based on sedimentary-petrological, chemical, mineralogical and isotopic features in these deposits diagenetic alteration proceeded in the course of which C_{org} and sulfide (FeS) oxidation affected by bacteria took place (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1980; COLEMAN, 1985; ALLER-RUDE, 1988). Stable isotopic results support this series of processes of formation (POLGÁRI et al., 1991).

The oxidation of solid state sulfide (FeS) by Mn oxide in oxygen-poor environment explains the low pyrite content (the lack of pyrite) of the main and No. II beds of the Úrkút ore.

Out of the cases of formation of Mn carbonate the Mn substitution on limestone basement (Ca) could locally occur but this cannot be considered as the main process of Mn carbonate ore formation. The direct precipitation from seawater is not supported by the stable isotopic composition of C of rhodochrosite since in that case a $\delta^{13}C$ of roughly 0‰ ought to be produced, and on the contrary the Mn carbonate is of negative $\delta^{13}C$ value. To accept conditions in the water column that would result strongly negative $\delta^{13}C$, is possible but seems to be improbable due to the varied effects of advective and diffusive sources of the more positive C values. In recent oxygen-poor seawater the greatest negative value is about -7‰ , this value was measured in the Black Sea, in a depth of 1500 m (DEUSER, 1970). Based on investigation results the early diagenetic formation is most probable. In harmony with the petrological, mineralogi-

cal features of the deposit the diagenetic zone of Mn mineral precipitation can be concluded (BERNER, 1980; COLEMAN, 1985).

It is seen in the introductory chapters that the formation of MnCO_3 does not need necessarily the presumption of a MnO preliminary ore since in the oxygen-poor seawater the accumulating Mn^{2+} and the light HCO_3^- formed from the organic matter decomposition by Fe^{3+} or sulfate reduction could directly precipitate. In case of the Úrkút ore, however, the inverse linear correlation of Mn content and of the $\delta^{13}\text{C}$ values ($r_0 = -0.87$), the exponential relationship of Mn and TOC (Figs. 27, 28, 29) prove the oxidation of the organic matter related to the reduction of Mn^{4+} . On the contrary, the change of Fe, S^{2-} and $\delta^{13}\text{C}$ values does not display relationship.

To answer the questions raised by diagenetic zonation and on the basis of the mineral composition and isotopic features of the Mn deposit, there are several interpretation and/or explanation possibilities.

If the sedimentary system was suboxidative, i.e. it did not reach the anoxic sulfate reduction zone (SR), then on the basis of the mineral composition of the main deposit the only oxidizing agent was the Mn^{4+} -oxide that could decompose the C_{org} . The main bed does not contain siderite, i.e. the measure of impoverishing in oxygen did not reach the Fe^{3+} reduction zone, as against in case of bed No. II where it reached this zone, according to the siderite content. This is proved also by the Fe-oxide (goethite, hematite) content of the main bed. In this manner the poorness in pyrite of the main bed can be simply explained.

In the course of diagenesis the sedimentary system reached the anoxic zone (SR) where the sulfate ions oxidized the C_{org} while pyrite was formed. Recently, however, the pyrite content of the main bed is very low or is lacking, thus the oxidation of FeS by Mn-oxide should be presumed. The presence of ferri-oxides relates in this case to the frequently characteristic preservation of Fe^{3+} , i.e. these are the result of a subsequent local oxidation. The lack of siderite may also prove the existence of SR (the FeCO_3 is transformed into FeS_2 in presence of H_2S).

The possibility, i.e. the system is characterized by the lack of reactive Fe, cannot be excluded, either. In this case the H_2S released in the course of SR will dissipate being gaseous since Fe does not bind it, i.e. no pyrite will form at the site of SR. This phenomenon may also explain the pyrite lack of the main bed. The C_{org} decomposing during SR produces HCO_3^- of light C-content that when reacting with the Mn^{2+} ions of seawater may precipitate directly in form of MnCO_3 . In suitable environment the migrating H_2S when being oxidized may cause considerable decrease of pH that may result in certain horizons remarkable carbonate dissolution and simultaneous silica precipitation. (In certain horizons of the Úrkút deposit siliceous banks and lenses are characteristic.) This case would not presume the presence of Mn-oxihydroxide, but besides changing Mn contents the $\delta^{13}\text{C}$ values ought to be nearly constant since in this process the

Mn⁴⁺ does not play role in the formation of the light bicarbonate. The production of negative $\delta^{13}\text{C}$ is also possible during anaerob oxidation of methane (DEVOL et al., 1984). The mehtanogenic zone ought to be situated beneath the ore zone, with great probability. The lack of carbonate minerals of positive $\delta^{13}\text{C}$ values in the underlying rock also opposes the possibility of anaerob methane oxidation. Thus, the derivation by Mn⁴⁺ reduction is most probable.

As to my opinion among the explanations above the joint occurrence of the first and second processes is most probable, i.e. the bacterially affected Mn⁴⁺ reduction in the course of which the C_{org} and the sulfide (FeS) are oxidized. The Mn reduction is a necessary step during the impoverishment of marine sediments in the course of diagenesis.

The source of Mn

Mn may have for sedimentary collectors the clastics from the continent (MnO₂, Mn-silicate), from the weathering of surficial or submarine manganiferous rocks or from active volcanic-hydrothermal activity (JENKYNS, 1985, 1988). In case of the Úrkút deposit, Mn got most probably the basin from the submarine volcanic-hydrothermal processes that proceeded in the region of the Jurassic Tethys (JENKYNS, 1985, 1988). At the time of Mn accumulation no highly manganiferous rock is known on the surface that could supply the Mn through its erosion. The Mn source outside the deposit is proved also by the lack of hydrothermal veins, stockwerk structures, hydrothermal minerals and volcanoclasts. Though exact temperature could not be determined to the formation of the Mn carbonate ore, the O isotope values as well as the relative immaturity of C_{org} (brown coal rank) indicate relatively low temperature, i.e. a cold-water system (10-40°C). Similar source has been suggested to the Jurassic manganiferous shales (Strubberg, Austria, BERAN et al., 1983) and in case of the Jurassic/Cretaceous Mn deposits of Oman (PETERS, 1988). The heterogeneity of system is caused by the inhomogeneous distribution of the organic matter, the manysidedness of diagenetic processes and by local impacts.

According to EDMOND et al. (1982) the metallic quantity produced by oceanic spreading centres exceeds as a whole the metallic quantity deriving from the continents. Under the given geochemical conditions the metal ions in dissolved state (e.g. Mn²⁺) may be transported by favourable current systems to several hundreds or thousand kilometre prior to deposition (KLINKHAMMER, 1980; EDMOND et al., 1982). In this manner, though Mn derives from the far hydrothermal source, the products relating to the source (volcanoclasts, hydrothermal minerals, hydrothermal haloes) are missing in the sedimentary environment. Metal will precipitate under the suitable redox conditions. Since the Tethyan realm was characerized by

numerous small-sized spreading basins (active trenching, block tectonics, spreading), huge amounts of metals got the Tethys ocean that as to my assumption supplied the metal content of the Úrkút Mn deposit.

The direct hydrothermal origin as potential Mn source is not supported by the C and O isotopic investigations (POLGÁRI et al., 1991).

Based on the considerable Co content of the formation, on the Mn/Co ratio and on the close relationship of Fe and Mn KAEDING et al. (1983) probalized submarine volcanic-hydrothermal origin though authors did not refer to the site of the source.

PROBLEMATICS OF CLAY MINERAL COMPOSITION OF THE ÚRKÚT Mn DEPOSIT (GLAUCONITE-CELADONITE)

Glaucinite-celadonite are of important role in the clay mineral composition of the carbonatic Mn ore and radiolarian clay marlstone of Úrkút (KAEDING et al., 1983; GRASSELLY et al., 1985).

A part of clay minerals got the sediment by re-dissolution and erosion of the surrounding basin marginal areas, the other part formed in situ. The Fe-rich character of clay minerals of the Úrkút basin (Fe^{2+} , Fe^{3+}) can be explained by a special fixation of Fe. The presence of glauconite-celadonite in some horizons of the ore as second step of Mn-Fe fractionation as well as their joint occurrence with pyrite relate to the fact that a part of the ferri-content survived the sulfate reduction followed during the early diagenesis and was only subsequently reduced. The produced Fe^{2+} entered the structure of clay minerals (COLEMAN, 1985). Further evidence of the Fe^{3+} survival may be the local occurrence of goethite and hematite. As to the K/Ar chronological studies of GRASSELLY et al. (1992) the glauconite-celadonite clay mineral group was formed subsequently to the Toarcian sediment accumulation, in the later phase of the temporally long-lasting diagenesis, about 151 ± 6 million years ago.

Partial FeR may follow in any diagenetic zones and a competition starts between the S^{2-} and HCO_3^- ions to catch the formed Fe^{2+} . Presuming suboxidative MnR and FeR zones (the pyrite content of the main bed is low) glauconite-celadonite is stable, its formation can be explained by the built in of Fe^{2+} released during the Fe^{3+} reduction into the clay mineral structure.

When the poorness in pyrite of the Mn carbonate main bed is the result of the oxidation of FeS forming in the course of SR by Mn^{4+} , the problem of formation and stability of clay is much more complex and is similar to the case of the radiolarian clay-marl.

In addition to glauconite-celadonite the radiolarian clay-marl contains considerable amounts of pyrite (Tables 8a-b) and knowing the stability conditions of these minerals, this is contradictory. A possible way of solving the problem shown in Table 15. is as follows.

Table 15.

Possible mode of formation of glauconite-celadonite in the Úrkút basin

FEATURES	SYNSEDIMENTARY ENVIRONMENT DURING BLACK SHALE DEPOSITION	AFTER BURIAL
Syngenetic pyrite Celadonite-glauconite Calcite (dolomite, ankerite) $\delta^{13}C(PDB) \sim -1-3\text{‰}$	Euxinic, free H_2S , Fe-limited syngedimentary pyrite form. Clay, Surviving Fe^{3+} -phase Organic matter	No free H_2S and SO_4^{2-} reduction by Corg $Fe\text{-oxide} + Corg + \dots \rightarrow Fe^{2+} + \dots$ [Fe reduction zone] + Clay Fe-smectite, celadonite-glauconite

! glauconite-celadonite is not stable in
free H_2S -bearing system

At the time of accumulation of the radiolarian clay-marl (dark pyritiferous mud) pyrite was formed, i.e. the system contained H_2S . In this environment glauconite-celadonite are unstable, thus at the time sedimentation some other type of clay mineral, C_{org} and surviving Fe^{3+} -mineral have to be taken into account. Subsequently to burial a delayed Fe^{3+} reduction proceeded and now this is the only oxidizing agent from the aspect of C_{org} decomposition since sulfate reduction had taken place. In the case when SR did not exist or preceded the FeR, in lack of releasing H_2S the Fe^{2+} will enter the clay mineral structure (Fe-rich smectite, nontronite, glauconite-celadonite).

This peculiar mineral assemblage could have developed in a closed system where as a whole both pyrite and glauconite-celadonite are stable because the environment is not oxidative and though being anoxic it does not contain free H_2S .

PROBLEMS OF FORMATION OF THE CHERT (RADIOLARITE) STRATA AND LENSES AND OF THE PHOSPHORITE NODULES IN THE ÚRKÚT BASIN

The spatial occurrence of chert strata is debated both from the aspect of the depth of formation and from that of the distance from the shoreline (FÜLÖP, 1975).

In the Úrkút basin the process of chert formation is closely related to the diagenetic mineral formation, i.e. $MnCO_3$ formation proceeding under oxygen-poor and oxygen-free conditions prevailing in the sedimentary column. Thus, in Úrkút the occurrence of chert is not depth-dependent as the Mn accumulation is also not depth-dependent but is a result of the Eh-pH conditions prevailing in the sediment.

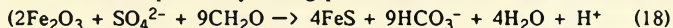
Radiolarians (plankton) are the main elements of the chert, because the oxygen-poor state prevailing on the bottom was unfavourable to the extension of sessile benthic organisms with siliceous shell. Nevertheless, in the surficial water layers more abundant in oxygen algae could proliferate in case of suitable nutrient supply.

The formation of chert strata can be summarized in frame of diagenetic mineralization as follows:

In case of restriction of carbonate precipitation, both silica and phosphate minerals may precipitate. NATHAN-SASS (1981) demonstrated that at low pH the stability of apatite and frankolite increased as compared to that of the carbonate, i.e. in case of carbonate dissolution the phosphate may precipitate or may be preserved.

The precipitation of silica is a more complex process. As to the researches of CLAYTON (1984) in supersaturated solution (0.1w% SiO_2) the silica is stable in the air but in CO_2 atmosphere two-third of the dissolved silica will precipitate. It is important to note that the decreasing pH itself

does not lead to the silica precipitation because it needs also the simultaneous increase of the pressure of CO_2 . To simulate, thus the chert formation two conditions are needed: high C_{org} concentration developing locally in suboxidative or oxidative environment and the sulfate reduction conditions (COLEMAN, 1985). Due to the small amounts of available Fe the H_2S developed during sulfate reduction will migrate but allows the precipitation of calcite cement at the site of sulfate reduction (negative $\delta^{13}\text{C}$ PDB). The migrating H_2S consumes the Fe^{2+} content of the surrounding sediments while disseminated pyrite is formed, this process, however, is accompanied by strong pH decrease, i.e. carbonate dissolution:



at the same time the dissolved CO_2 (HCO_3^-) of great concentration causes SiO_2 precipitation. As to the observations of FROELICH et al. (1979), in case of normal burial a sharp vertical zonation is generated during diagenesis when the silica is precipitated in the suboxidative zone (MnR, NR, FeR) and in the oxidative zone contacting the former one. The formation of diagenetic chert nodules, and lenses by radial zonation is similar in limestones.

The Eh conditions discussed above is independent of depth, these can be found in shallow or deep marine environments. Consequently, in the oxygen-poor Úrkút basin the depth-independent diagenetic chert formation model can be applied which is in harmony with the features of the Úrkút Mn deposit. All these do not contradict to the fact that in the course of Mn ore formation the basin deepened.

THE ÚRKÚT Mn CARBONATE ORE AS REFLECTED BY THE DIAGENETIC ORE FORMATION MODEL

SUMMARY

1. This new model of formation of the Úrkút Mn carbonate deposit is the most up-to-date worldwide that reflects black shale facies and of the diagenetic processes. This is the so-called "bathtub ring" model elaborated by CANNON-FORCE (1983-1988) and it was expanded in the Úrkút deposit on the basis of the static and transgressive diagenetic variety imposed by OKITA et al. (1988) to carbonatic Mn deposits.

2. Based on stratigraphic and petrological features the sedimentation proceeded on rifting continental carbonate platform. The formation is related to the Toarcian anoxic event. Though the Mn deposit does not display the zonal structure of Mn deposits formed close to the continents and the quantity of detrital grains is very small in it, some peculiarities of the deposit discussed in the introduction show the manifestation of continental effect.

3. Based on the dark-grey color, high C_{org} and pyrite contents, fine grain-size, laminated structure and trace element content, the radiolarian clay marl hosting the Mn carbonate ore is a black shale containing disseminated sulfidic ore indication (Co, Ni, Ag, Pb etc.).

4. Based on the analyses of the organic matter the black shale contains occasionally considerable quantities of easily releasable pyrolytic hydrocarbon content (about 16 kg/t; POLGÁRI et al., 1992).

5. The Úrkút Mn carbonate deposit was generated according to marine sedimentary geochemical rules, research results do not verify the direct hydrothermal origin.

6. The source of Mn can be presumed in a volcanic-hydrothermal centre far of the site of accumulation, from where the metal ions of dissolved state might migrate to great distances under favourable current and geochemical conditions.

7. Mn was separated from Fe in the course of formation of pyrite (black pyritiferous mud) and of Fe-bearing phyllosilicates (clay) but the spatial separation of the two metals was not complete ("layercake" structure). The reasons of this are probably the variability of the Eh-pH conditions, occasionally the morphological effect of the submarine basin when water circulation did not allow the transport of Mn^{2+} -rich seawater from the site of Mn-Fe separation.

8. Mn could have precipitated as oxihydroxide close to the anoxic/oxidative water interface then under favourable conditions (thinning out of the oxygen-poor water layer, rapid sediment accumulation) accumulated without complete re-dissolution in the assemblage of C_{org} , clay minerals and other fine-grained clasts (Mn-oxihydroxide preliminary

ore). This process has been evidenced by the observations made on several large-scale carbonatic Mn deposit of the world (Mexico, China, Gabon).

9. It was also evidenced that in the course of early diagenesis the Mn carbonate was formed in the sediment column under sub- and anoxic conditions due to the oxidation of C_{org} and sulfide (FeS) caused by bacterially affected Mn reduction (stable C and O isotopic and mineralogical evidences).

10. The formation of the chert strata and lenses characteristic of the deposit group can be explained by the peculiar Eh-pH conditions generated in the oxygen-poor basin during the diagenesis and can be interpreted together with Mn carbonate formation, and with the Mn-, Fe- and sulfate reduction processes. The diagenetic interpretation does not contradict to the deepening of certain extent of the basin.

11. The Fe-rich smectite and glauconite-celadonite mineral assemblage characteristic of the formation were formed during diagenesis in the course of the delayed Fe-reduction subsequent to the sulfate reduction process (considerations on mineral stabilities, the second step of separation of Mn and Fe).

REFERENCES

- ALLER, R.C.-RUDE, P.D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 52, 751-765.
- ARTHUR, M.A.-PREMOLI SILVA, I. (1982): Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys: In: S.O. SCHLANGER and M.B. Cita (Ed), *Nature and Origin of Cretaceous carbon-rich Facies*, Academic Press, London, 7-54.
- BERAN, A.-FAUPL, P.-HAMILTON, W. (1983): Die Manganschiefer der Strubbergsschichten (Nördliche Kalkalpen, Österreich) - eine diagenetisch geprägte Mangankarbonatvererzung. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 31, 175-192.
- BERGER, W.H.-VINCENT, E. (1986): Deep-sea carbonates: Reading the carbon-isotope signal. *Geol. Rundschau*, 75, 249-269.
- BERNER, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. *Am. Jour. Sci.*, 268, 1-23.
- BERNER, R.A. (1980): *Early Diagenesis - A Theoretical Approach*, Princeton Univ. Press, Princeton, 241.
- BERNER, R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sed. Petr.*, 51, 2, 0359-0365.
- BERNER, R.A.-RAISWELL, R. (1983): Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 855-862.
- BERNER, R.A. (1984): C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12, 365-368.
- BÖCKH, J. (1874): *Geology of the Southern Bakony Mountains, Part II.* MÁFI Évk. 3, Budapest (in Hungarian).
- CANNON, W.F.-FORCE, E.R. (1983): Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits in North America, in SHANKS, W.C., (Ed), *Unconventional mineral deposits*: New York, Am. Inst. Mining Metall. Petroleum Engineers, 175-190.
- CLAYTON, C.J. (1984): *The geochemistry of chert formation in upper Cretaceous chalks.* Ph.D. thesis, University of London.
- COLEMAN, M.L. (1985): Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 315, 39-56.
- COLEMAN, M.L.-RAISWELL, R. (1981): Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of NE.England. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45, 329-340.
- CSEH-NÉMETH, J. (1958): Formation types of the Úrkút manganese deposit. *Földt. Közl.* 88, 399-415 (in Hungarian).
- CSEH-NÉMETH, J. (1965): Recent geological evaluation of the Úrkút manganese ore.

- Földt. Kut., 8, 8-22 (in Hungarian).
- CSEH-NÉMETH, J. (1967): Comparison of the manganese areas of Úrkút and Eplény. Földt. Köz. 97, 29-38 (in Hungarian).
- CSEH-NÉMETH, J.-GRASSELLY, Gy. (1966): Data on the Geology and Mineralogy of the Manganese Ore Deposit of Úrkút II. Acta Miner., Petr. Univ. Szegediensis, 17, 2, 89-114.
- CSEH-NÉMETH, J.-GRASSELLY, Gy.-KONDA, J.-SZABÓ, Z. (1980): Sedimentary Manganese Deposits of Hungary. In: VARENSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): Geology and Geochemistry of Manganese. 2., Akadémia Kiadó, 199-221.
- DEUSER, W.G. (1970): Carbon-13 in Black Sea waters and implications for the origin of hydrogen sulfide. Science, 168, 1575-1577.
- DEVOL, A.H.-ANDERSON, J.J.-KUIVILA, K.-MURRAY, J.W. (1984): A model for coupled sulfate reduction and methane oxidation in the sediments of Saanich Inlet. Geochim. et Cosmochim. Acta, 48, 993-1004.
- EDMOND, J.M.-VON DAMM, K.L.-McDUFF, R.E.-MEASURES, C.I. (1982): Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal. Nature, 297, 20, 187-191.
- ESPITALIÉ, J.-MARQUIS, F.-BARSONY, J. (1977): Geochemical logging. Inst. Franc. de Petrol., 14.
- FAUPL, P.-BERAN, A. (1983): Diagenetische Veränderungen an Radiolarien- und Schwammspicula-führenden Gesteinen der Strubbergsschichten (Jura, Nördliche Kalkalpen, Österreich). N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 129-140.
- FÖLDVÁRI, A. (1932): Manganese deposits of the Bakony Mountains. Földt. Köz. 62, 15-40 (in Hungarian).
- FORCE, E.R.-CANNON, W.F. (1988): A depositional model for shallow marine manganese deposits around black shale basins. Econ. Geol., 83, 93-117.
- FRIEDMAN, I.-O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. USGS Professional Paper, 440-KK. 108.
- FROELICH, P.N.-KLINKHAMMER, G.P.-BENDER, M.L.-LUEDTKE, N.A.-HEATH, G.R., CULLEN, D.-DAUPHIN, P.-HAMMOND, D.-HARTMAN, B.-MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. Geochim. et Cosmochim. Acta, 43, 1075-1091.
- FÜLÖP, J. (1975): The Mesozoic Basement Horst Blocks of Tata. Geologica Hungarica, Series Geologica, 16, 228.
- GALÁ CZ, A.-VÖRÖS, A. (1972): Sketch of evolution of Jurassic of the Bakony Mountains on basis of evaluating the main sedimentological phenomena. Földt. Köz. 102, 122-135 (in Hungarian).
- GÉ CZY, B. (1968): Upper Liassic ammonites from Úrkút. Földt. Köz. 98, 218-226 (in Hungarian).
- GÉ CZY, B. (1970): Pliensbachian ammonite zones in the Bakony Mountains. Földt.

- Közl. 100, 248-258 (in Hungarian).
- GÉCZY, B. (1972): The origin of the Jurassic faunal provinces and the Mediterranean plate tectonics. *Ann. Univ. Sci. R. Eötvös (Budapest). Sect. Geol.*, 16, 99-114.
- GÉCZY, B. (1973): Plate tectonics and paleogeography in the East Mediterranean Mesozoic. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, 17, 421-428.
- GÉCZY, B. (1984): Provincialism of Jurassic ammonites: examples from Hungarian faunas. *Acta Geol. Hungarica*, 27, 379-389.
- GRASSELLY, Gy. (1960): Mineralogical studies on the oxidic manganese ores of Úrkút. manuscript, József Attila University, Szeged, (in Hungarian).
- GRASSELLY, Gy. (1968): On the Phosphorus-bearing mineral of the manganese oxide deposits of Eplény and Úrkút. *Acta Miner. Petr. Szeged.*, XVIII, 2, 73-83.
- GRASSELLY, Gy.-CSEH-NÉMETH, J. (1961): Data on the geology and mineralogy of the manganese ore deposit of Úrkút, I. *Acta Miner. Petr.*, 14, 3-25.
- GRASSELLY, Gy.-SZABÓ, Z.-CSEH-NÉMETH, J. (1981): Some conceptual questions regarding the origin of manganese in the Úrkút deposit, Hungary. *Chem. Geol.*, 34, 19-29.
- GRASSELLY, Gy.-POLGÁRI, M.-Tóth, M.-Pápai, L.-Molnár, E.-Geiger, J. (1985): Complex geochemical and mineralogical-petrological investigation of the genetic and economic aspects of the Hungarian manganese deposits. Research report, MÁFI, p. 583, (in Hungarian).
- GRASSELLY, Gy.-PANTÓ, Gy. (1988): Rare Earth Elements in the Manganese Deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). *Ore Geol. Rev.* 4, 115-124.
- GRASSELLY, Gy.-PANTÓ, Gy.-SZABÓ, Z. (1990): Mineralogical-geochemical genetic investigations on Hungarian Mn ores. Research report, p. 277 (in Hungarian).
- GRASSELLY, Gy.-BALOGH, KAD.-TÓTH, M.-POLGÁRI, M. (1992): K/Ar age of manganese oxide ore of Úrkút, Hungary: Ar retention in K-bearing Mn minerals., in press.
- HEIN, J.R.-BOLTON, B.R.-NZEINGUI, P.-McKIRDY, D.-FRANKES, L. (1989): Chemical, isotopic, and lithologic associations within the Moanda Manganese Deposit, Gabon. *Absts.*, 28th I. G. C., Washington D.C., 2-47.
- HEINRICH, J. (1964): X-ray absorption uncertainty in the electron microprobe. *Proc. of the Symp. of the Elect. Chem. Soc. Washington*, John Wiley and Sons Inc., 296-377.
- HEM, J.D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation: U. S. Geological Survey, water Supply Paper, 1667 A. 41.
- HEM, J.D. (1972): Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geological Society America Bull.*, 83, 443-450.
- HUDSON, J.D. (1977): Stable isotopes and limestone lithification. *J. Geol. Soc. London*, 133, 637-660.

- IRWIN, H.-CURTIS, C.-COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- JENKYN, H.C. (1985): The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. *Geol. Rundschau*, 74, 3, 505-518.
- JENKYN, H.C. (1988): The Early Toarcian (Jurassic) Anoxic Event Stratigraphic, Sedimentary, and Geochemical Evidence. *Amer. Journ. of Sci.*, 288, 101-151.
- JENKYN, H.C.-CLAYTON, C.J. (1986): Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology*, 33, 91-104.
- KAEDING, L.-BROCKAMP, O.-HARDER, H. (1983): Submarin-Hydrothermale Entstehung der Sedimentären Mn-Lagerstätte Úrkút (Ungarn). *Chem. Geol.*, 40, 251-268.
- KEDVES, M. (1990): Palynological studies on manganese ore layers in Úrkút (Transdanubia), Hungary. *Ore Geol. Rev.*, 5, (in press.).
- KLINKHAMMER, G.P. (1980): Observations of the distribution of manganese over the East Pacific Rise. *Chem. Geol.*, 29, 211-226.
- KNAUTH, L.P.-EPSTEIN, S. (1976): Hydrogen and Oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40, 1095-1108.
- KONDA, J. (1964): Sedimentological investigation of Jurassic formations of the Bakony Mountains. *MÁFI Annual Rep. on 1961*, 217-226 (in Hungarian).
- KONDA, J. (1970): Geology of the Liassic, Bakony Mountains. *MÁFI Évk. 50*, 2, p. 260 (in Hungarian).
- KONDA, J. (1981/a): Exploration and prognostics of manganese ore localities in the Transdanubian Central Range and in frame of the preliminary explorations the classification of the oxidic occurrences. Manuscript, MÁFI, (in Hungarian).
- KONDA, J. (1981/b): Manganese deposits and indications of the Transdanubian Central Range. Manuscript, MÁFI Doc.Centre (in Hungarian).
- MARSCHALKO, B. (1926): The Úrkút manganese ore occurrence. *M. Mém. Ép. Egy. Közl.* 3 (in Hungarian).
- MEINHARDT, V. (1921): Manganerzlager bei Úrkút in Ungarn. *Stahl und Eisen*, 41.
- MINDSZENTY, A. (1987): Thin section investigations of sedimentological aims on the deposit profiles of the Úrkút Mn carbonate deposit. Manuscript (in Hungarian).
- MINDSZENTY, A.-GÁLÁCS, A. (1989): Contribution to the sedimentology of the Úrkút Mn carbonate deposit. *Absts., Workshop of IGCP 226., Project, Úrkút.*
- NAGY, G. (1970): Quantitative analysis with electron microprobe. *Földt. Kut. XIII*, 2, 27-38 (in Hungarian).
- NATHAN, Y.-SASS, E. (1981): Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chem. Geol.*, 34, 103-111.
- NEMECZ, E. (1958): Mineralogical investigation of the Úrkút carbonatic manganese ores. Manuscript, Veszprém University (in Hungarian).

- NOSZKY, J. (1961): Jurassic formations of Hungary. MÁFI Évk. 49, 2, Budapest, (in Hungarian).
- OKITA, P.M. (1987): Geochemistry and Mineralogy of the Molango Manganese Orebody, Hidalgo State, Mexico. Doktori értekezés, 285.
- OKITA, P.M.-SHANKS, W.C.III. (1988): $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ trends in sedimentary manganese deposit, Molango (Mexico) and Taojiang (China): Evidence for mineralization in closed system. Abstr., International Association of Sedimentologists, Symposium on Sedimentology Related to Mineral Deposits, Beijing, 188-189.
- OKITA, P.M.-MAYNARD, J.B.-SPIKER, E.C.-FORCE, E.R. (1988): Isotopic evidence for organic matter oxidation by Mn reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 2679-2685.
- O'NEIL, J.R.-CLAYTON, R.-MAYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51, 5547-5548.
- PANTÓ, Gy. (1966): Electron probe microanalysis and its application in material testing. *Bány. Lapok*, 12, 828-832 (in Hungarian).
- PANTÓ, Gy. (1969): Mode of operation of the microprobe and its geological relations. *MTA X. Oszt. Közl.* 3 (in Hungarian).
- PANTÓ, Gy. (1976): Use of microprobe in the exploration for non-ferrous metals. Lessons in: "Practical problems in exploration for non-ferrous metals". 141-155 (in Hungarian).
- PERRY, E.A. (1967): The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3, 62-66.
- PETERS, T. (1988): Geochemistry of manganese-bearing cherts associated with Alpine ophiolites and the Hawasina Formations in Oman. *Marine Geology*, 84, 229-238.
- POLGÁRI, M. (1983): Geochemical investigation of genetic problems of the Úrkút manganese deposit. Manuscript (in Hungarian).
- POLGÁRI, M. (1991): Mn geochemistry exemplified on the Úrkút occurrence and on several Hungarian Mn indications. Ph.D. Theses, manuscript, MTA Library (in Hungarian).
- POLGÁRI, M.-MOLÁK, B.-SUROVA, É. (1992): An organic geochemical study to compare Jurassic black shale hosted Mn-carbonate deposits: Úrkút, Hungary and Branisko Mountains, E-Slovakia. *Journ. of Min. and Exp. Geol.*, 1, 1, 63-67.
- POLGÁRI, M.-OKITA, P.M.-HEIN, J.R. (1991): Stable Isotope Evidence for the Origin of the Úrkút Manganese Ore Deposit, Hungary. *Jour. of Sed. Petrology*, 61, 3, 384-393.
- RAISWELL, R.-BERNER, R.A. (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. Jour. Sci.*, 285, 710-724.
- REED, S.J.B. (1975): Electron microprobe analysis, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- SHARMA, T.-CLAYTON, R.N. (1965): Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 29, 1347-1353.

- SIDÓ, M. (1952): Foraminifers in the overlying strata of the Úrkút manganese sequence. Földt. Közl. 81, 10-12 (in Hungarian).
- SIDÓ, M.-SIKABONYI, L. (1953): Micropaleontological evaluation of the manganese ores of Úrkút and Eplény. Földt. Közl. 83, 10-12 (in Hungarian).
- SIKABONYI, L. (1954): Mn-ore exploration in the environs of the Úrkút and Eplény mines. MÁFI Annual Rep. on 1952, 163-166 (in Hungarian).
- SZABÓ, Z. (1971): Economic geological evaluation of the Úrkút manganese basin. Manuscript, MÁFI Doc. Centre (in Hungarian).
- SZABÓ, Z. (1977): Origin of manganese deposits of the Bakony Mountains. Ph.D. theses, manuscript (in Hungarian).
- SZABÓ, Z. (1981): Geological profiles. Manuscript, Úrkút (in Hungarian).
- SZABÓ, Z.-GRASSELLY, Gy. (1980): Genesis of Manganese Oxide Ores in the Úrkút Basin, Hungary. In: VARENTSOV, I.M.-GRASSELLY, Gy. (Ed): Geology and Geochemistry of Manganese. 2, Akadémia Kiadó, 223-236.
- SZABÓ-DRUBINA, M. (1957): Geological and sedimento-mineralogical character of the manganese ores of Hungary. Földt. Közl. 87, 3, 261-273 (in Hungarian).
- SZABÓNÉ-DRUBINA, M. (1959): Mn Deposits of Hungary. Econ. Geol., 54, 1078-1093.
- SZABÓNÉ-DRUBINA, M. (1961): The Liassic manganese deposits of the Bakony Mountains. MÁFI Évk. 49, 4, 951-957 (in Hungarian).
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. (1955): Geochemistry, Akadémiai Kiadó, p. 568 (in Hungarian).
- VADÁSZ, E. (1952): Manganese formation in the Bakony Mountains. MTA X. Oszt. Közl., 5, 3 (in Hungarian).
- VADÁSZ, E. (1960): The geology of Hungary (2nd edition), Budapest, p. 646 (in Hungarian).
- VAMOS, R. (1968): Limnological data to the formation possibilities of sedimentary manganese ore. Földt. Kut. XI, 2, 16 (in Hungarian).
- VEIZER, J.-HOEFS, J. (1976): The nature of $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta, 40, 1387-1395.
- VENDEL, M.-KISHÁZI, P. (1969): Genetic investigation of the manganese deposits of the Transdanubian Central Range. Research rep., Institute for Mining Research (in Hungarian).

LIST OF SAMPLES

No.	Sign of sample	Description of sample
-----	----------------	-----------------------

Úrkút: (1983)

Mine samples, shaft No. III, northern part of the western field (+256 m asl)
unaltered Mn carbonatic profile (GRASSELLY et al., 1985)

- | | | |
|-----|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | GR 1 | red-brown lime-marl, direct underlying layer of the main bed; strike direction to the North: 15-195°, dip: 62°, age: Middle Liassic |
| 2. | GR 2 | dark-grey radiolarian clay marlstone, dip: 62-80° |
| 3. | GR 3 | grey-green, fine-stripped Mn ore, dip: 80° |
| 4. | GR 4 | green-grey, fine-stripped carbonatic Mn ore, dip: 80° the roof of the formation is bordered by gliding plane |
| 5. | GR 5 | brown, fine-stripped carbonatic Mn ore, dip is considerably changing due to folding |
| 6. | GR 6 | brown, fine-stripped carbonatic Mn ore, dips: 84°, 77°, 85° |
| 7. | GR 7 | brown-black, coarse- and fine-stripped carbonatic Mn ore, dips: 84°, 72°, 90° |
| 8. | GR 8 | grey-brown, coarse-stripped carbonatic Mn ore, dip: 85° |
| 9. | GR 9 | green, coarse-stripped carbonatic Mn ore, dip: 90° |
| 10. | GR 10 | grey, carbonatic Mn ore, dip: 85° |
| 11. | GR 11 | green carbonatic Mn ore displaying strongly folded microstructure |
| 12. | GR 12 | grey carbonatic Mn ore, dip: 72° |
| 13. | GR 13 | green, coarse-stripped carbonatic Mn ore |
| 14. | GR 14 | grey, carbonatic Mn ore, dip: 78°; the Upper Liassic main bed ends with this formation |
| 15. | GR 15 | radiolarian clay marlstone, dark-grey, thin-lamellated (black-shale) |
| 16. | GR 16 | radiolarian clay marlstone, thick-banked, dip: 61° |
| 17. | GR 17 | radiolarian clay marlstone, dip: 77° |
| 18. | GR 18 | fine-stripped radiolarian clay marlstone with MnCO ₃ strips |
| 19. | GR 19 | carbonatic bed No. II, grey, fine-stripped |
| 20. | GR 20 | dark-grey radiolarian clay marlstone |

(OES, XRD, EPMA, AAS, INAA, stable C and O isotopic analyses were made from the samples, vitrinite reflectance and organic geochemical analyses were made from samples GR 2, 15, 16, 17, 18 and 20)

Shaft No. III, western field, deep horizon, mine samples
(GRASSELLY et al., 1985, 1990)

- | | | |
|----------|------|------------------------------------------------|
| 21. I | 318m | cherty limestone |
| 22. II | 316m | grey, green, fine-stripped carbonatic Mn ore |
| 23. III | 314m | brown carbonatic Mn ore |
| 24. IV | 310m | fine-stripped, brown, grey carbonatic Mn ore |
| 25. V | 307m | grey carbonatic Mn ore |
| 26. VI | 305m | green, grey, coarse-stripped carbonatic Mn ore |
| 27. VII | 302m | brown, grey, thin-lamellated carbonatic Mn ore |
| 28. VIII | 300m | brown, black carbonatic Mn ore |
| 29. IX | 297m | black carbonatic Mn ore |
| 30. X | 294m | black carbonatic Mn ore |
| 31. XI | 290m | grey, fine-lamellated carbonatic Mn ore |
| 32. XII | 286m | green, fine-lamellated carbonatic Mn ore |

33. XIII	283m	green, fine-stripped carbonatic Mn ore
34. XIV	280m	grey, coarse-stripped carbonatic Mn ore
35. XV	275m	dark-grey radiolarian clay marlstone
36. XVI	270m	dark-grey radiolarian clay marlstone
37. XVII	262m	dark-grey radiolarian clay marlstone
38. XVIII	253m	dark-grey radiolarian clay marlstone
39. XIX	250m	grey, green, coarse-stripped carbonatic Mn ore
40. XX	248m	lime-marl
41. XXI	245m	ferriferous limestone

(wet chemical, AAS, INAA, EPMA, thin section, XRD, stable C and O isotope analyses were made from the samples)

Mine samples of the less weathered Mn carbonatic bed No. II, shaft No. III, northern part of the western field

42. SZU	1	Jurassic red nodular lime-stone
43. SZU	2	red, slightly bright clay of fatty touch, sometimes with dendritic Mn-coat
44. SZU	3	grey, black, brown manganized chert bank, limonitic coat
45. SZU	4b	right clay of fatty touch that contacts the oxidized Mn carbonatic bed No. II
46. SZU	5	oxidized, grey stripped carbonatic bed No. II and black, brown radiolarian clay marlstone of stripped, earthy formation
47. SZU	6	brown ferrous coat of earthy formation
48. SZU	7	brownish-grey stripped carbonatic Mn ore from the bed No. II
49. SZU	8	brownish-grey stripped carbonatic Mn ore from the bed No. II
50. SZU	9	light-grey stripped carbonatic Mn ore from the bed No. II
51. SZU	10	light-grey, light brownish-yellow stripped carbonatic Mn ore from the bed No. II
52. SZU	11	light brownish-grey stripped carbonatic Mn ore from the bed No. II
53. SZU	12	light brownish-grey stripped carbonatic Mn ore, lowermost member of the bed No. II
54. SZU	13	grey siliceous block beneath the Mn carbonatic bed No. II
55. SZU	14	FeSO ₄ efflorescence beside the grey siliceous block, it is of high water content, it is easily crumbling, pale-blue to white crystal- line material, when drying it becomes white
56. SZU	15	grey, brownish-grey stripped radiolarian clay marlstone (underlying layer of the bed No. II)
57. SZU	16	dark-grey, compact, hard radiolarian clay marlstone
58. SZU	17	light-grey, stratified, hard radiolarian clay marlstone (stratification is produced by the color differences)
59. SZU	18	light-grey, hard, stratified radiolarian clay marlstone
60. SZU	19	dark-grey, compact, hard radiolarian clay marlstone
61. SZU	20	light- and dark-grey stripped hard radiolarian clay marlstone
62. SZU	21	secondarily altered radiolarian clay marlstone beneath oxidic Mn nodule, yellowish-white clay of fatty touch
63. SZU	22	black, hard, oxidic Mn ore mottled with white spots
64. SZU	23	light-blue easily crumbling FeSO ₄ efflorescence of high water content around oxidic Mn ore
65. SZU	24	black, dark-grey, metallic, oxidic Mn ore of good quality
66. SZU	25	black oxidic Mn ore beside red underlying limestone

(OES and EPMA analyses were made from the samples, from those No. 2, 4, and 14 XRD was also made)

Other mine samples (1986)

- 67.Z 1 Úrkút, shaft No. III deep horizon, level 175. +310 m, upper, grey, coarse-stripped carbonatic Mn ore
68.Z 2 upper, green, coarse-stripped carbonatic Mn ore
69.Z 3 upper, brown, coarse-stripped carbonatic Mn ore
70.Z 4 black carbonatic Mn ore
71.Z 5 brown, fine-stratified carbonatic Mn ore
72.Z 6 green, grey, fine-stripped carbonatic Mn ore with green siliceous intercalations
73.Z 7 brownish-greenish-greyish fine-stripped carbonatic Mn ore, lowermost part of the bed

(EPMA and thin sections were made from the samples)

Other samples from the collection of academician GYULA GRASSELLY

- 74.7 black, brown, light-drab, compact carbonatic Mn ore of stratified structure
75.17A brown, fine-stratified carbonatic Mn ore with coarse, crystalline calcite; based OES it contains 800 ppm Ba, 400 ppm Sr, 400 ppm V and 6000 ppm Ti.
76.FIIIA green, brown stripped carbonatic Mn ore

(EPMA was made from the samples)

Other samples from Úrkút (1987)

- 77.UR 1 radiolarian clay marlstone, black shale between the main bed and bed No. II, Úrkút, Nyires openpit
78.UR 4 grey, thin-stratified carbonatic Mn ore, bed No. II, 10-12% Mn-content, Nyires, openpit
79.UR 7 brown and light-drab stripped (1-5 mm) carbonatic Mn ore
80.UR 9 brilliant-green, brown, black carbonatic Mn ore of foliated joint
81.UR 14 green, stripped, carbonatic Mn ore
82.212 green carbonatic Mn ore
83.213 green carbonatic Mn ore, sample 8 + white silica
84.UR 162 radiolarian clay marlstone, Nyires, openpit
85.UR 165 radiolarian clay marlstone, Nyires, openpit
86.UR 172 radiolarian clay marlstone, Nyires, openpit
87.UR 178 radiolarian clay marlstone, Nyires, openpit
88.UR OP1 radiolarian clay marlstone, Nyires, openpit

(OES, XRD and EPMA were made from the samples, from those 84-88 organic geochemical analyses were also made)

Abbreviations:

XRD: X-ray diffractometry
OES: optical emission spectrography
AAS: atomic absorption spectrometry
INAA: neutron activation analysis
EPMA: electron microprobe analysis

ACKNOWLEDGEMENTS

I am highly thankful to the late Prof. GYULA GRASSELLY, member of the Academy, to GYÖRGY PANTÓ, scientific director of the Laboratory for Geochemical Research, corresponding member of the Academy, to ZOLTÁN SZABÓ geologist-in-chief at Úrkút, to all colleagues in the Laboratory for Geochemical Research and to all the colleagues partaking in the projects IGCP 226 and 254 for their aid and critical comments. I am highly thankful to ERIKA JUHÁSZ for reviewing the manuscript and to ISTVÁN FÓRIZS for his help in editing work.

TARTALOM – CONTENTS

ELŐSZÓ.....	5
I. RÉSZ	
A Mn geokémiája a feketepala képződés és a diagenetikus folyamatok tükrében általános áttekintés.....	7
A Mn általános geokémiai sajátosságai, és viselkedése az üledékes környezetben....	7
Az üledékes, tengeri eredetű Mn dúsulás főbb típusai, képződési folyamatai.....	10
A Mn^{4+} ion redukálódási lehetőségei üledékes környezetben.....	11
A tengeri környezet és a diagenetikus folyamatok szerepe a Mn felhalmozódásában.....	12
Az anoxikus képződményekkel kapcsolatos Mn ércesedés modellje ("Bathtub ring" modell).....	19
Irodalom.....	25
II. RÉSZ	
Az úrkúti karbonátos mangánérc képződési modellje.....	27
Az úrkúti mangánérc kutatási előzményei.....	27
A mangánércesedés földtani felépítése.....	28
Vizsgálati módszerek, minták.....	32
Az úrkúti karbonátos Mn érc reambulációs vizsgálatának eredményei.....	37
Kémiai sajátosságok.....	37
Ásványos összetétel.....	60
Törmelékes- és autigén ásványszemcsék.....	65
Mikrofossziliák.....	67
Az úrkúti karbonátos Mn érc vitrinit reflexiós mérési eredményei.....	67

Az úrkúti radioláriás agyagmárga (feketepala) szervesanyag-tartalmának néhány sajátossága (C _{org} meghatározás, Rock-Eval pirolízis és gázkromatográfiás vizsgálatok).....	69
Az úrkúti karbonátos Mn érc stabil C és O izotópos vizsgálati eredményei.....	73
- C izotópos eredmények.....	75
- O izotópos eredmények.....	76
- Az izotópos eredmények értékelése a kémiai és ásványos összetétel, valamint a szöveti sajátosságok alapján.....	81
Az úrkúti karbonátos Mn érc képződésének ülepedési, diagenetikus feltételei, a Mn forrása.....	85
Az úrkúti Mn telep agyagásványos összetételének problematikája (glaukonit-szeladonit).....	90
A tűzkő rétegek, lencsék, és foszforit gumók képződésének problematikája az úrkúti medencében.....	91
Az úrkúti karbonátos Mn érc a diagenetikus ércképződési modell tükrében Összefoglalás.....	94
Irodalom.....	97
Mintajegyzék.....	103
* * *	
Preface.....	107
PART I.	
Manganese geochemistry as reflected by black shale formation and diagenetic processes.....	109
General geochemical features of manganese and its behaviour in sedimentary environment.....	109
Main types and formation processes of Mn accumulation of sedimentary, marine origin.....	112
Reduction possibilities of the Mn ⁴⁺ ion in sedimentary environment.....	113
Role of marine environment and diagenetic processes in the accumulation of Mn.....	114
Model of Mn mineralization related to anoxic formations ("Bathtub ring" model).....	122
References.....	127

PART II.

Model of formation of the carbonatic manganese ore of Úrkút.....	129
Exploration preliminaries of the manganese ore of Úrkút.....	129
Geological setting of the manganese mineralization.....	130
Methods and samples.....	135
Results of reambulation investigations of the Úrkút carbonatic Mn ore.....	140
Chemistry.....	140
Mineral composition.....	162
Detrital and authigenic mineral grains.....	167
Microfossils.....	169
Results of vitrinite reflectance measurements carried out on the carbonatic Mn ore of Úrkút.....	171
Some peculiarities of the organic matter content of the Úrkút radiolarian clay marlstone (C_{org} -determination, Rock-Eval pyrolysis and gas chromatographic investigations.....	171
Results of stable C and O isotope analyses.....	176
- C isotope results.....	177
- O isotope results.....	180
Evaluation of isotopic results on the basis of chemical and mineral compositions and of textural features.....	182
Sedimentation and diagenetic conditions of the Úrkút carbonatic Mn ore and source of Mn.....	186
Problematics of clay mineral composition of the Úrkút Mn deposit (glaucinite-celadonite).....	192
Problems of formation of the chert (radiolarite) strata and lenses and of the phosphorite nodules in the Úrkút basin.....	194
The Úrkút Mn carbonate ore as reflected by the diagenetic ore formation model Summary.....	196
References.....	199
List of samples.....	205

