

A bányabérci meddőhányó (Mátra) jarositjainak ásványtani jellemzése és környezeti szerepe

FARKAS Izabella Melinda, WEISZBURG Tamás

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék, H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C.
farkasizabella@yahoo.com

Mineralogy of jarosites from the Bányabérc waste dump (Mátra Mts, Hungary) and their environmental significance

Abstract

The amount of leached metals in sulphidic mine waste dumps is controlled by the mineralogical composition, the degree of oxidation of sulphides and the secondary minerals formed at the site. This study focuses on one of the most common secondary iron-sulphate families — the jarosite-group — which is occurs at the Bányabérc sulphidic waste dump, in the Mátra Mts, Hungary. The jarosites were identified on the basis of their mineralogical characteristics. Their presence indicate a low pH, high sulfate content and highly oxidative media. The samples of values above 1.7 Fe/S atomic ratio were regarded as mixtures of jarosite and iron oxy-hydroxides (goethite), but with jarosite as the dominant mineral phase ("jarositic"). The mixed nature of these samples was proved also by Raman spectroscopy. In some samples P and As were also present, indicating $(\text{AsO}_4)^{3-}$ and $(\text{PO}_4)^{3-}$ as substitution in the $(\text{SO}_4)^{2-}$ position. No replacement of Fe for Al in the jarosite structure was directly proved, though Al occurred in some of the samples.

The chemical data show, that most of the the Bányabérc jarosites form a solid solution along the jarosite - hydroniumjarosite join (continuous $\text{K}^+ - \text{H}_3\text{O}^+$ substitution, without Na in the structure). That observation was confirmed also by unit cell data: the c_0 unit cell dimensions in our samples are of lower values [17.082(2), 17.087(2), 17.104(4), 17.124(5), 17.136(2), 17.125(5), 17.091(2)] than for the pure jarosite (17.2043(2) Å; BASCIANO & PETERSON 2007). These lower values of c unit-cell parameter justify the H_3O^+ substitution. The lattice constant a_0 , which is sensitive to substitution (e.g. Al^{3+}) in the Fe site, is very close to that reported for pure end-member K-jarosite (compare 7.3346(4), 7.3325(6), 7.3238(5), 7.3117(5), 7.3241(4), 7.3143(7), 7.3317(5) with 7.30293(8) Å, BASCIANO & PETERSON 2007). A minor amount of Al was measured in some samples and this may reflect other included minerals.

Well-crystalline plumbojarosite forms an outer ring around the anglesite and the latter encloses an unaltered core of galena. These textural relationships suggest that galena was the Pb source for the two secondary minerals. The secondary anglesite coatings on galena may increase the stability of the latter; this is due to the low solubility of anglesite and its protection of galena from direct contact with oxidizing agents. Thus, the galena in the Bányabérc dump may persist for longer periods of time than other sulphides. The Raman spectra of jarosite-group minerals slightly differ from each other. The plumbojarosite spectrum has some special features. Around 472 cm^{-1} and 153 cm^{-1} there are two extra peaks which cannot be identified in the other jarosite spectra. There are three broad bands at $990\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}$], around $1080\text{--}1120 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}$] and around $1160\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}$] due to overlapping of multiple peaks.

The presence of jarosites in large quantities at the Bányabérc waste dump leads to the conclusion that the oxidative processes are still in progress. As an oxidation product of pyrite, the jarosite is ubiquitous in the waste dump, indicating an acidic environment. In the waste material from Bányabérc, in addition to pyrite oxidation, the transformation of jarosite into goethite is also an acid producer.

Keywords: Bányabérc, Gyöngyösorszi, waste dump, jarosite, hydroniumjarosite, plumbojarosite, unit-cell parameters, Raman spectroscopy, Fe/S atomic ratio

Összefoglalás

Szulfidos meddőhányóknál a kioldódott fémek mennyiségét az ásványos összetétel, a szulfidok oxidációs foka, valamint a másodlagosan képződött ásványok mennyisége és minősége befolyásolja. Munkánkban a bányabérci (Ny-Mátra) szulfidos meddőhányó leggyakoribb másodlagos vas-szulfátjait, a jarositokat vizsgáltuk ásványtani jellemzőik alapján. Jelenlétük alacsony pH-ra, magas szulfáttartalomra és erősen oxidatív közegre utal. SEM-EDX mérések eredményeiből számolt Fe/S atomarányok alapján csoportosítottuk a mintákat. A vizsgált 56 mintából 30 esetben az

értékek az ideális (1,5), vagy ahhoz közeli Fe/S arányúak voltak. Az 1,7-nél magasabb Fe/S arányok esetében a jarositokhoz Fe-oxid-hidroxidok (goethit) keverednek. Ezt a Raman-spektroszkópos adatok is alátámasztják. Néhány esetben a mintákból Al-t, P-t és As-t is mértünk. A $(\text{SO}_4)^{2-}$ anion pozícióban feltehetően $(\text{PO}_4)^{3-}$ és $(\text{AsO}_4)^{3-}$ is helyettesít a bányabérci jarosit mintákban, innen a mért P- és As-tartalom. A kation pozícióban K^+ -ot és esetenként Pb^{2+} -ot mértünk. A bányabérci jarositok a jarosit és hidróniumjarosit közötti elegysor tagjai. A mintáinkon számolt c_0 elemi cella értékek [17,082(2), 17,087(2), 17,104(4), 17,124(5), 17,136(2), 17,125(5), 17,091(2)] a $\text{K}^+ \text{H}_3\text{O}^+$ ion általi helyettesítést igazolják. A minták a_0 cellaparaméterei [7,3346(4), 7,3325(6), 7,3238(5), 7,3117(5), 7,3241(4), 7,3143(7), 7,3317(5)] Al-helyettesítés nélküli jarosit–hidróniumjarosit összetételű sort igazolnak. Egyes jarositmintákban mért Al-tartalom utalhat egyéb keverékfázisok jelenlétére.

A plumbojarosit galenit környezetében található, a már oxidációs terméként, másodlagosan képződött anglesit körül. A plumbojarosit és a jarosit Raman-spektrumaik alapján elkülöníthetők egymástól. A 990–1030 cm^{-1} [$\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}$] körüli, 1080–1120 cm^{-1} [$\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}$] körüli és az 1160–1180 cm^{-1} [$\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}$] körüli csúcsok kiszélesedése feltehetően a többszörös csúcsátfedéseknek tulajdonítható (SASAKI et al. 1998). 472 cm^{-1} -nél és 153 cm^{-1} -nél további két csúcs van, ami a többi jarosit spektrumán nem azonosítható.

A bányabérci meddőhányón tömegesen megjelenő jarositok arra utalnak, hogy az oxidatív folyamatok még 50 év után is zajlanak. A helyenként hintésszerűen, máshol meg csomókban található pirit bomlásából nagy mennyiségű jarosit keletkezik, ami savas közegre utal. A bányabérci meddő esetében, nem csak a pirit oxidációjából, hanem a jarosit goethitté való átalakulásából is várható savképződés.

Tárgyszavak: Bányabérc, Gyöngyösoroszi, meddőhányó, jarosit, hidróniumjarosit, plumbojarosit, elemi cella paraméterek, Raman-spektroszkópia, Fe/S atomarányok

Bevezetés

Az ásványtelepek potenciális környezeti hatásának érvényesülése az ásványos és geokémiai összetétel, a bányászati eljárások, az éghajlat, a bioreceptorok (ember, állatvilág, növényzet) és az ország fejlettségi szintjének függvénye (SEAL & HAMMARSTROM 2003).

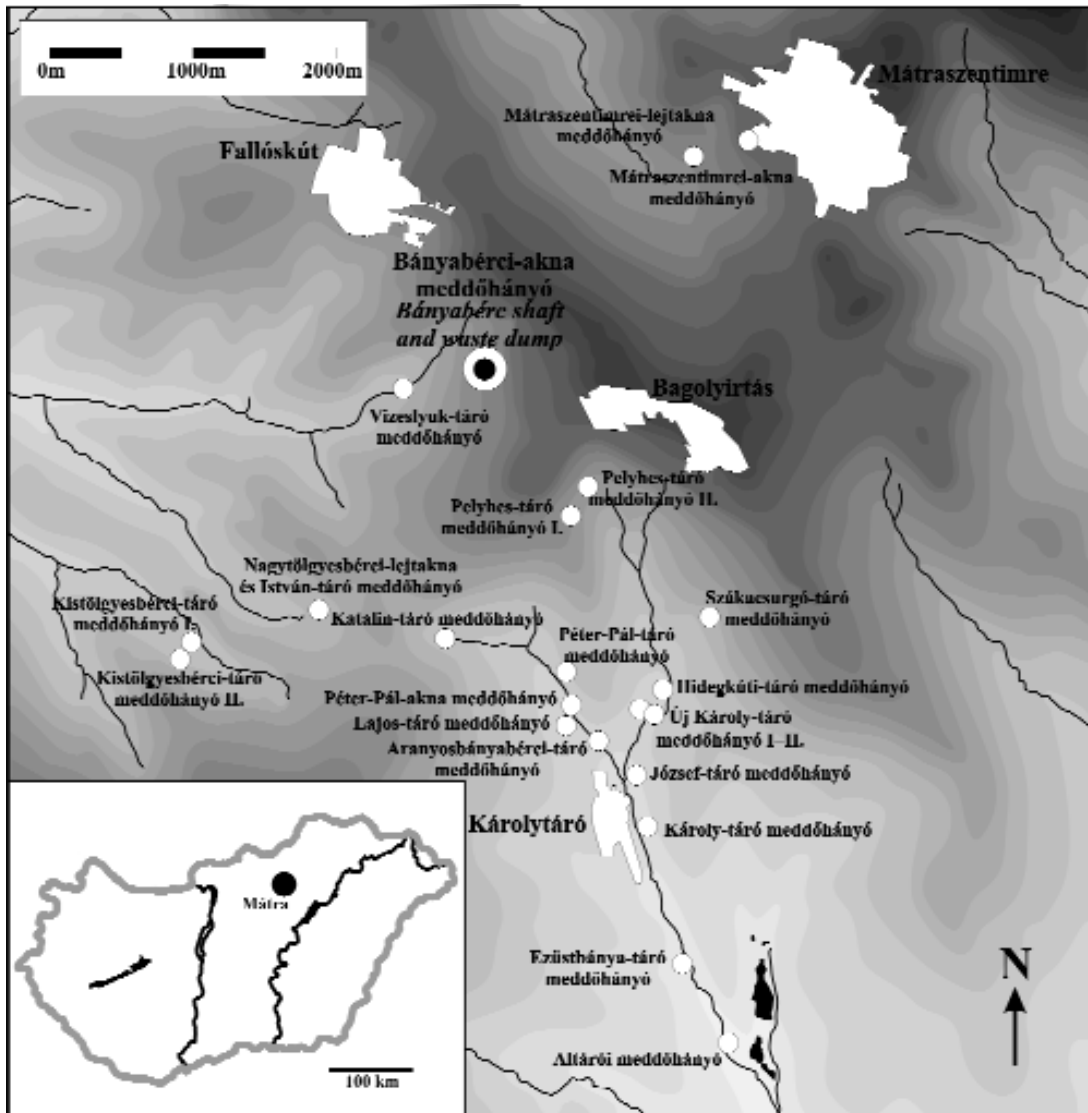
A szulfidok oxidációja főként H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+} ionokat juttat a meddőhányók pórusvizébe. Az ásványos összetétel és a szulfidásványok oxidációs foka hatással van a fel szabadul, kioldódó fémekre. A kioldódott fémek mennyiségét a meddőhányók ásványos összetétele, a szulfidok oxidációs foka, valamint a másodlagosan képződött ásványok mennyisége és minősége befolyásolja (BLOWES et al. 2003). NORDSTROM (1982) szerint 4,5-ös pH alatt a Fe^{3+} -ionok oldhatósága megnő és erős oxidálószerként viselkednek. Az oldott Fe^{2+} -ionok oxidációja nagy mennyiségű másodlagos Fe- és Al-hidroxid és oxid-hidroxid képződéséhez vezet, melyek oldhatósága számottevően kisebb a vízben oldható szulfátokénál, és melyek kristályosságai foka az amorftól a jól kristályosig terjed. Fontos Fe^{3+} -tartalmú ásványok a jarosit [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], schwertmannit [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], goethit [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$] és a ferrihidrit [$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Ha a környezeti körülmények megváltoznak (pl. növekszik a pH, akár a rekultiváció eredményeként is, HUDSON-EDWARDS et al. 1999) néhány, viszonylag nehezen oldható ásvány oldhatóvá válhat. Így a másodlagosan képződött ásványok vizsgálata nagyon fontos, mivel jó geokémiai előrejelzés csak szilárd ásványtani alapokra támaszkodva adható ilyen jellegű szennyezett területen.

A gyöngyösoroszi ércbányászat során és utána kialakult „környezetszennyezés” Magyarország egyik legismertebb és legtöbbet vizsgált környezeti problémája. Számos környezeti hatástanulmány készült a területről. Ezek a vizsgálatok főleg kémiai, geokémiai (pl. HORVATH & GRUIZ 1996, FÜGEDI 2006) valamint biológiai jellegűek

(pl. HORVATH & GRUIZ 1996, TAMÁS & KOVÁCS 2005) voltak, a szennyező anyagokat (nehézfémek és félfémek), a szennyezett területek mértékét, a potenciális szennyezőforrásokat kutatták. FARKAS et al. (2009) a bányabérci meddőhányón képződött másodlagos szulfátok ásványtani összetételét vizsgálta.

Egy nagyméretű kármentesítési program keretében a valamikori bányászati termékek teljes elhordását, valamint egyes meddőhányók környezettől való teljes elszigetelését tervezik. E program keretében kezdődött el a bányabérci meddőhányó (1. és 2. ábra) elhordása 2006-ban. A teljes körű rekultiváció során a meddőhányó teljes anyaga a Száraz-völgyi zagyártározóban került elhelyezésre. A kb. 40 éves hányó térfogatát 26 000 m^3 -re becsülték, és a 2001-ben elvégzett pH mérések alapján anyaga savas kémhatásúnak (pH 3,7) bizonyult (CSÖVÁRI 2004). Ez másodlagos szulfátok jelenlétére engedett következtetni. A meddőhányó anyagából korábban készült részleges kémiai vizsgálatok mintavételei általában a felszínről történtek. Mi a rekultiváció során feltárt meddőhányó teljes szelvényéből gyűjthettünk mintát, ezáltal betekintést nyerünk a meddőhányó mélyebb részeibe is.

Munkánk a bányabérci meddőhányó jarositjainak, mint fontos geokémiai indikátoroknak az összetételével foglalkozik. Ez a csoport képviseli itt legnagyobb mennyiségben a Fe-szulfátokat. BIGHAM és NORDSTROM (2000) szerint a jarositok alacsony pH-n (1,5–3), magas szulfát-tartalmú környezetben (>3000 mg/l), valamint erősen oxidatív körülmények között képződnek. Csak 3 alatti pH-n stabilak (BIGHAM et al. 1994, 1996; BIGHAM & NORDSTROM 2000). Elterjedt ásvány a szulfidos érclepek oxidációs zónájában, valamint pirit- vagy markazithintéses környezetben, ahol a szulfidok mállása erőteljes, s ahol a kálium (általában földpátok vagy biotit formájában) és nátrium rendelkezésre áll. Jellegzetes másodlagos ásványa a szulfidos ércbányák meddőhányóinak. Képződését a K^+ , H_3O^+ , Na^+ , Pb^{2+} -tartalom határozza be, a jelenlévő



1. ábra. A Mátraszentimre-Gyöngyösorszi bányaterület fontosabb meddőhányóinak elhelyezkedése, a jelen cikkben feldolgozott bányabérci meddőhányó kiemelésével

A térkép a MecsekÖko Zrt. által elkészített felmérés alapján készült

Figure 1. Location map of the main waste dumps in the Mátraszentimre-Gyöngyösorszi mining region
After MecsekÖko Ltd. surveying, meddőhányó = waste dump, tároló = adit, akna = shaft

2. ábra. A bányabérci meddőhányó feltárt fala. A felső részben a vöröses és sárga rétegek váltakozása látható

A sárga színt a meddőhányón nagy mennyiségben jelen lévő jarosit-hidroniumjarosit kölcsonzi, míg a vöröses-barna szín a kőzet felületén, bevonatként található Fe-oxid-hidroxidoknak és Fe-oxid-hidroxid-szulfátoknak tulajdonítható. A kép a 2006. november 7-ei állapotot mutatja

Figure 2. Bányabérc waste dump full profile with alternating brownish and yellow layers

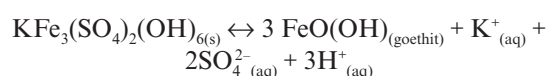
The yellow colour is caused by jarosite-hydroniumjarosite. The brown colour is due to coatings of Fe-oxyhydroxides and Fe-oxyhydroxy-sulfates on the rock surface. The picture was taken on 7th November 2006



kationok függvényében dől el, hogy milyen jarosit keletkezik. BARON és PALMER (1996) kalorimetriás mérései azt mutatták, hogy a hidróniumjarosit oldhatóbb, mint a jarosit. 15–30%-nyi H_3O^+ helyettesítés egy-két nagyságrenddel is megnöveli a jarosit oldhatóságát a tiszta K-os szélső taghoz viszonyítva. Ezért fontos a jarositek összetételének ismerete.

ALPERS et al. (1994) kutatásai azt bizonyították, hogy a jarosit enyhén oldódó. Ioncserélt vízben, szintetikus jarositon végrehajtott oldási kísérletek azt mutatták, hogy jarosit adagolása után a pH-érték 6-ról 3–4-re csökkent (ALPERS et al. 1994).

A jarositek finomszemcsés, felszíni kiválásai savas jelenségeket kísérnek, a meddőhányók kémiai fejlődésében köztes fázisnak számítanak a bomló pirit és a Fe^{3+} végállomását jelentő goethit között. A reakció során sav képződik (STOFFREGEN et al. 2000):



Ez a reakció bonyolódhat, ha metastabil fázisok képződnek, mint pl. a schwertmannit [$Fe_8O_8(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$] vagy a ferrihidrit [$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$] (NORDSTROM & ALPERS 1999, BIGHAM & NORDSTROM 2000).

A jarosit szerkezetébe különböző, környezeti kockázatot jelentő elemek (esetünkben Pb, As) is beépülhetnek. Fontos szerepet játszat a nyomelemek oldatból való felvételében (BIGHAM et al. 1994); 2,5 alatti pH-n az As^{5+} beépülhet a jarositba (SAVAGE et al. 2000, FOSTER et al. 1998). Mivel csak oxidatív környezetben, savas körülmények között stabil (BIGHAM et al. 1994, 1996; BIGHAM & NORDSTROM 2000; ZHU et al. 2007), a talajok redox potenciáljának kritikus érték alá csökkenése destabilizálhatja a jarositot. Ha bármilyen nehézfém van kötötten a szerkezetben, ennek összeomlásakor az is kikerül a környezetbe.

A nehézfémekkel terhelt oldatok beszivárognak a talajba, innen pedig a talajvízbe, rontva ezek minőségét. A beszivárgott oldatok elsődleges ásványok átalakulását és másodlagos fázisok kicsapódását eredményezik, melyek nehézfémeket építenek szerkezetükbe, vagy adszorpcióval megköthetik azokat. A másodlagos ásványok képződése befolyásolja a toxikus elemek mobilitását, valamint ezek koncentrációját a felszíni vizekben. A másodlagos ásványfázisok azonosítása, valamint képződési körülményeik megállapítása javítja a potenciális egészségügyi hatások előrejelezhetőségét és a rekultivációs munkálatok tervezését is nagymértékben megkönnyíti.

A jarositról általában – kutatástörténet, képződés, kristályszerkezet

A jarosit a leggyakoribb savas közegben képződő vas-szulfát. Először BREITHAUPT írta le 1852-ben, egy spanyolországi szulfidos savas bányából, Barranco Jaroso

területről (BREITHAUPT 1852). A területen fellelhető ásványegyüttes részletes leírásakor a LINNÉ által felállított binominális nevezéktant is alkalmazta az ásványfajok megnevezésére. Ezért a jarosit először a *Jarosites kalicus* latin nevet kapta, akárcsak a korábról ismert alunit (*Alunites kalicus*). BREITHAUPT (1852) leírta az új ásvány fizikai jellemzőit és romboéderes kristályformát állapított meg. A kémiai vizsgálatok tömegszázalékos eredményei a következők voltak (BREITHAUPT 1852):

Fe-oxid	52,5
Al-oxid	1,7
K-oxid kevés Na-oxiddal	6,7
Kénsav	28,8
Víz	9,2
Összesen:	98,9

A 3^+ vegyértékű kation pozíciót 3 atomnál több nem töltheti be a képletben, ezért a BREITHAUPT méréseiben szereplő vasmennyiség túl magas. A mai rendszertanban a jarositek az alunitcsoport alcsoportját képezik (*I. táblázat*). Az alcsoporton belül folytonos helyettesítések alakulhatnak ki. Az alcsoport természetben keletkező tagjai leggyakrabban a jarosit–hidróniumjarosit–nátro-

I. táblázat. A jarosit-alcsoport tagjai (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001)

Table I. The members of jarosite subgroup (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001)

Ásványnév / Mineral name	Képlet / Formula
Jarosit / jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Nátrojarosit / natrojarosite	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Hidróniumjarosit / hydroniumjarosite	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniojarosit / ammoniojarosite	$(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit / plumbojarosite	$PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Argentojarosit / argentojarosite	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Dorallcharit / dorallcharite	$TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Beaverit / beaverite	$Pb(Fe^{3+}, Cu)_3(SO_4)_2(OH)_6$

jarosit szélső tagok által határolt kristálykémiai mezőbe esnek (BROPHY et al. 1962, BROPHY & SHERIDAN 1965, KUBISZ 1970, LI et al. 2007).

PAPIKE et al. (2006) kutatásai jarositot valószínűsítettek a Marson. Feltételezik, hogy hasonló körülmények között képződhetett mint a Földön, szulfidok oxidációs termékeként. Mivel hidroxiltartalmú ásvány (10 tömegszázalék vizet tartalmazhat OH-formában), jelenléte jellegzetes fluidum és hőmérséklettartományra utal.

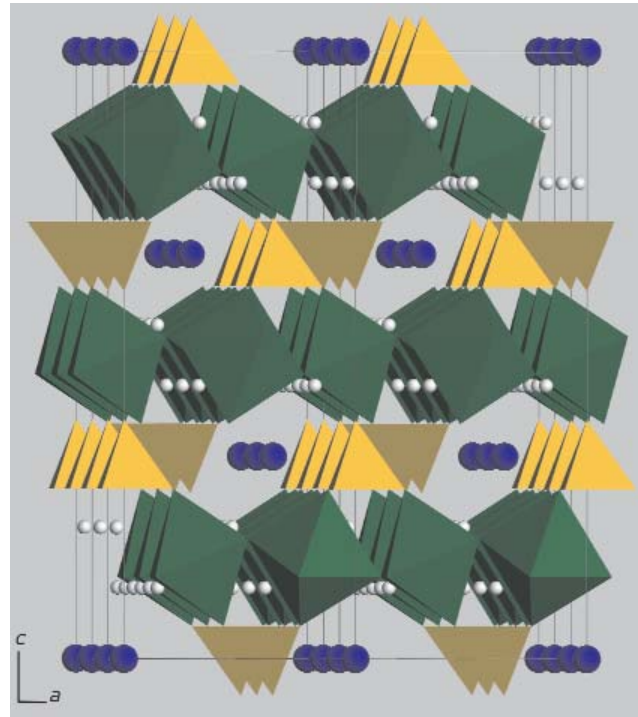
A Földön a jarosit négy eltérő képződési környezetben jöhet létre. Leggyakrabban a szulfidok mállásának eredményeként képződik, érctelepeken és piritben gazdag széntelepeken. Ilyen paragenézisekben a jarosit gyakran bevonatokat képez egyéb vas-szulfátokkal együtt. Agyakokban szintén megtalálható, ahol kis tömör csomókban vagy diffúzan szétszórva, egyéb agyagásványok körül van jelen. Azt feltételezik, hogy az agyakokban lévő pirit oxidációja biztosítja a vasat és szulfátot, míg a sav által kimosott alkáli elemek szolgáltatják a jarosit képződéséhez a többi elemet. Savanyú szulfátos talajokban is gyakori, ahol a talaj összetevői hidrogén ion leadására,

illetve néhány elektron felvételére is képesek. A világ számos területén találunk 3 és 4-es pH-jú talajokat. Ez sárga talajok képződéséhez vezet (WARSHAW 1956). A negyedik lehetséges képződési környezet a hidrotermás eredetű előfordulásokban van, ahol hipogén eredetű ásványként találjuk. Erre példákat a Yellowstone Nemzeti Parkban (ALLEN & DAY 1935), valamint Japánban és Indonéziában találunk (ROTHSTEIN 2006).

A szulfidok oxidációja során másodlagosan képződött jarosit és hidróniumjarosit stabilitása általában szűk, 0,8 és 3-as pH közötti savas tartományra korlátozódik. A talajvíz természetes megemelkedése, valamint a bányatermek elárasztása megváltoztathatja a környezet pH-ját és Eh-ját. Egyik nem szándékos és nem kívánatos következménye egy már oxidált terület elárasztásnak a jarosit oldódása lehet, amely eredményeként savassá válik a környezet és nehézfémek szabadulnak fel (WELCH et al. 2007).

A jarosit stabilitásának, valamint a lehetséges toxikus fémek szerkezetbe való beépülésének megértéséhez szükség van a jarosit kristálykémiái jellemzőinek ismeretére. A jarosit az alunits csoport tagja. Általános képlete: $AB_3(TO_4)_2(OH)_6$ (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001). A trigonális rendszerben kristályosodó ásványcsoportnak $R\bar{3}m$ a tércsoportja és fémionokat tartalmaz az enyhén torzított oktaéderes pozícióban. Minden oktaéderhez 4 hidroxilion tartozik, ezek egy síkban helyezkednek el, a csúcsonál pedig a szulfát tetraéderek oxigénjei találhatóak. A csoport tagjai tipikusan rétegszerkezetűek, a jarositnál a $Fe(OH)_4O_2$ oktaéderek, csúcsokkal összekapcsolódva alkotnak rétegeket (3. ábra). A rétegekben 6-6 oktaéderből álló gyűrűk találhatóak, melyek közepén a SO_4^{2-} tetraéderek helyezkednek el, illetve a 6 oktaéderből álló gyűrűk találkozásánál lévő 3 oktaéderből álló gyűrűk közepén az A pozícióban lévő kation található. Valójában az A pozícióban lévő kation és az SO_4^{2-} tetraéderek vannak egy síkban, két ilyen sík között Fe-ionok, OH-csoportok és O-atomok foglalnak helyet (3. ábra). A rétegek között hidrogénhid kötés létesít kapcsolatot.

A viszonylag rugalmas szerkezetéből adódóan a jarosit számos iont beépíthet szerkezetébe. Az A pozíciót egyvegyértékű (Na^+ , K^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Rb^+ , Tl^+), kétvegyértékű (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}) és háromvegyértékű kationok [Bi^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , (Th, Pb) $^{3+}$] tölthetik be (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001). A B pozíciót általában Fe^{3+} , Al^{3+} , (Fe, Cu, Al) $^{3+}$, Cr^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} töltheti be. A TO_4 -es pozícióban $[SO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$ lehet (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001). A jarositok stabilitása és reaktivitása függ az A , B kationpozícióban történő helyettesítésektől, a tetraéderes pozícióban létrejövő helyettesítések függvényében nagymértékben változik (BECKER & GASHAROVA 2001). Az A pozícióban lévő Na^+ vagy H_3O^+ helyettesítése növeli a jarosit reakcióképességét és oldhatóságát (STOFFREGEN 1993, BARON & PALMER 1996, GASHAROVA et al. 2005).



3. ábra. A jarosit kristályszerkezetének poliéderez ábrázolása a c tengellyel párhuzamos nézetből

A kisebb, fehér gömbök a H-atomokat jelképezik. Az A kationt a kék színű gömbök jelzik. Az oktaéderek a $Fe(OH)_4O_2$ egységeket, a tetraéderek a szulfátot mutatják

Figure 3. Polyhedral drawing of the crystal structure of jarosite viewed approximately parallel to the c axis

Small white spheres represent H-atoms, A cations are shown as blue spheres, octahedra show $Fe(OH)_4O_2$ units, while tetrahedra represent the sulfate

A plumbojarositot 1902-ben írták le először úgy, mint jarosittal rokon fajt, Pb-gazdag összetétellel. Az ólom a K^+ -ot helyettesíti a jarosit szerkezetében. Olyan bányameddőkön gyakori, ahol az ólom valamilyen formában jelen van (SMITH et al. 2006, HOCHHELLA et al. 1999, HUDSON-EDWARDS et al. 1999). Felismerték gazdasági fontosságát is, mivel az Ag^+ gyakran helyettesít a szerkezetben. Pb- és Ag-tartalma egyes lelőhelyeken elegendő ahhoz, hogy gazdaságosan kinyerhető legyen (SZYMAŃSKI 1985). A plumbojarosit szerkezetét először HENDRICKS (1937) írta le, majd SZYMAŃSKI (1985) pontosította. Mindketten a Tintic Standard bányából (Dividend, Amerikai Egyesült Államok) gyűjtött plumbojarositot használtak a szerkezet meghatározására és megállapították, hogy az elemi cella mérete megduplázódik a c tengely irányában, ami annak a következménye, hogy a szerkezetben az egyvegyértékű K^+ -ot a kétvegyértékű Pb^{2+} helyettesíti. Következésképpen a képlete: $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$.

A hidrometallurgiai ipar is kihasználja, hogy a jarosit a szerkezetébe sokféle iont tud befogadni. A jarosit kicsapódásának indukálásával tudják koncentrálni az oldatokban található nehézfémeket (DUTRIZAC & JAMBOR 2000, BECKER & GASHAROVA 2001, DILL 2001, KOLITSCH & PRING 2001).

Földtani háttér és bányászattörténet

A vizsgált terület egy közel 50 éves, magas pirit-tartalmú meddőhányó. A bányabérci érces terület szerves részét képezi a Ny-Mátra és ezen belül a Gyöngyösoroszi érces kifejlődésnek. A terület fő tömegét az erőteljes badeni vulkanizmushoz kapcsolódó differenciálódott andezitláva kőzetei képezik. Az összetett vulkánosság során képződött andezitben és tufáiban fejlődtek ki a nyugat-mátrai ércesedést alkotó érctelérek. Ez egy közepes hőmérsékletű, hidrotermás teléres ércesedés (ÓDOR et al. 1998, GATTER et al. 1999). Az érces teléreket magába foglaló andezit fölé települt egy fiatalabb, ércesedési szempontból meddő andezit, az úgynevezett fedőandezit (piroxéndandezit). A terület uralkodó szulfid-ásványai a pirit, szfalerit, galenit, kalkopirit, wurtzit, markazit és antimonit.

A hidrotermás ércképződés közben zajló nagyobb tektonikai mozgások a kivált érc gyűrődését, morzsolódását eredményezték, létrehozva ezáltal néhány breccsás szerkezetű telért, mint amilyen a bányabérci is. Az ásványparagenezisek arra utalnak, hogy a hidrotermák bizonyos időszakokban magas káliumtartalmúak voltak. Bányabérc területén intenzív kálímetaszomatikus jelenségeket figyelhetünk meg. Több munka foglalkozik ezeknek a káliumdús kőzeteknek a keletkezésével. VARGA (1966a, 1966b, 1992) és VARGA et al. (1975) szerint ezek a kőzetek egy káliumdús lávából kristályosodtak. KUBOVICS (1965, 1966, 1970) és MEZŐSI (1968, 1970) úgy találták, hogy ezek a kőzetek egy intenzív kálímetaszomatózis eredményeként nyerték magas K_2O -tartalmukat. A 10–13 százaléknyi össz K_2O -tartalom nem tulajdonítható egyedül annak, hogy az andezitben a káliföldpátnak relatív dúsulása figyelhető meg. A kőzet 60–80%-os káliföldpát-tartalma az intenzív kálímetaszomatózis eredménye (BAKSA et al. 1981). A terület alacsony szulfidizációs fokú ércesedése (GATTER 1997, GATTER et al. 1999) jellegzetes részét képviseli a Belső-kárpáti vulkáni koszorú epitermás polimetallikus ércesedésének.

Gyöngyösoroszi környezetében az ércbányászatnak már a 14. századtól van tárgyi emléke. Ettől az időszaktól számítva a bezárásig 38 aknát és tárót nyitottak meg. A középkorban főleg aranyat kutattak és termeltek (KUN 1998).

1949–1985 között az érckutató és feltárás folyamatos volt. A térségben az ólom-, cink- és rézércet intenzív bányászata közel 50 évig tartott. Az utolsó tárót 1986-ban zárták be, rekultivációs munkálatok nélkül. A bányászat eredményeként számos felszíni terület ólommal, cinkkel, arzénal és rézzel szennyeződött.

2006-ban egy nagyméretű kármentesítési projekt keretében elkezdődött a bányabérci meddőhányó elhordása, valamint további meddőhányók tájrendezése, akár elhordással, akár a környezettől való teljes elszigeteléssel. A kármentesítési program célja a savasodás és a nehézfém-szennyezés megakadályozása.

Mintavétel és -előkészítés, anyagvizsgálati módszerek

Az elhordás során a meddőhányót teljes szelvényben vizsgálhattuk (2. ábra). A mintákat pontszerűen gyűjtöttük, a felszíntől változó mélységben. A mintagyűjtés 2006 szeptemberében és októberében (esős időszak) és 2007 májusában (hosszú száraz időszak után) történt. A gyűjtött minták heterogének voltak, eltérő makroszkópos tulajdonságokkal rendelkeztek. A vízvesztés csökkentése a mintákat zárt műanyagtasakokban tároltuk. A feltárt meddőhányó bizonyos részein (2. ábra) sárga és vörösesbarna rétegek váltakozását figyeltük meg. A sárga színt a nagy mennyiségben jelen lévő jarosit kölcsönözte, míg a vörösesbarna szín a vas-oxid-hidroxidoknak és a vas-oxid-hidroxid-szulfátoknak volt tulajdonítható. Nem találtunk arra utaló jelet (szín, ásványfázis), ami azt bizonyítaná, hogy a meddőhányóban, akár az alsó részen is, redukzív körülmények léteztek volna.

Néhány minta esetében szemcseméret szerinti elválasztást alkalmaztunk a kisméretű (1–3 μm) jarosit dúsítására. Hét frakciót különítettünk el (>400 μm , 400–250 μm , 250–125 μm , 125–63 μm , 63–32 μm , 32–2 μm és <2 μm). Az ioncserélt vízzel történő nedves szitálás (a legkisebb frakció esetében ülepités) után a mintákat szobahőmérsékleten szárítottuk, a teljes vízmennyiség elpárologtatásával.

A különválasztás során nyert frakciókat, ugyanúgy, mint az eredeti állapotban begyűjtött mintákat röntgen pordiffrakcióval (XRD) elemeztük. Az ELTE Ásványtani Tanszékén történő mérések Siemens D5000 Bragg-Brentano geometriájú, másodlagos pirolitikus grafitkristály monokromátorral felszerelt pordiffraktométerrel, Cu-K α sugár alkalmazásával történtek. Az elsődleges cél az ásványfázisok azonosítása volt. A rutin vizsgálatok esetében 2°–65° 2 θ értékek között készültek a felvételek, 0,05° 2 θ lépésközzel és 2 s számlálási idővel. A fázis-azonosításhoz a Diffra^{plus} EVA 10.0.1.0 szoftvert használtuk. Az elemi cellák számolásához készült felvételek 5°–70° 2 θ értékek között, 0,01° 2 θ lépésközzel, 6 s számlálási idővel készültek. Az elemi cella számolásához a UnitCell programot alkalmaztuk (HOLLAND & REDFERN 1997).

Néhány válogatott szemcsén és a kőzetfelületen található bevonatokon néztük a kristályok morfológiáját, méretét és összetételét. A mérések az ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszékén AMRAY 1830 I/T6 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek. Az elemzésekhez visszaszórt elektrondetektort (BSE), szekunder elektrondetektort (SE) és EDAX PV 9700 röntgenspektrométert (SEM-EDX) használtunk. A mérések sztenderdmentesen, 20 kV gyorsítófeszültséggel, 1,4 nA sugárárammal készültek. A mintákat műgyantába ágyaztuk, szárazon csiszoltuk és szénrel való gőzölés után kémiai összetételt mértünk (SEM-EDX).

A Raman-spektroszkópiát ásványfázisok azonosításához használtuk. A mérések a Bécsi Egyetem Ásványtani

és Kristálytani Intézetében, Renishaw RM1000 típusú, pszeudokonfokális, Leica DMLM optikai mikroszkóppal felszerelt Raman-spektroszkóppal készültek. A mérésekhez Leica 50× objektívet használtunk, a laterális felbontás ~2 µm volt. A műszer spektrális felbontása 2,2 cm⁻¹, pontossága 0,5 cm⁻¹. A minták gerjesztésére HeNe-lézer 632,8 nm-es, valamint Ar-ion lézer 514,5 nm-es vonalát használtuk. A minták érzékenysége miatt csökkentett lézerintenzitást (25%) alkalmaztunk és minden mérés után ellenőriztük a minta épségét. A Raman-eltolódást a Rayleigh-vonal (rugalmas szóródás) segítségével kalibráltuk. A spektrumok illesztését és az alapvonal-eltávolítást a PeakFit 4.12 program segítségével végeztük.

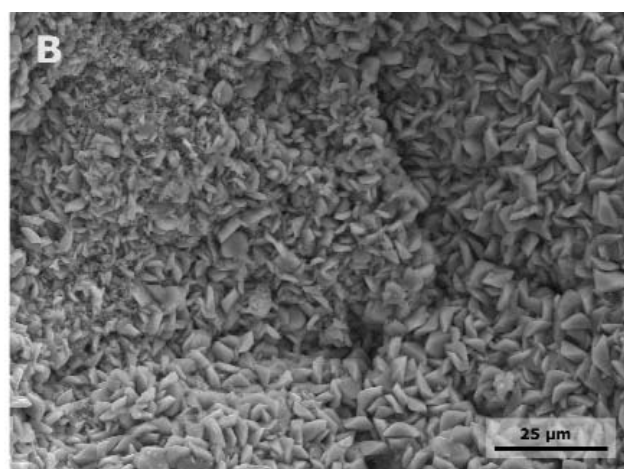
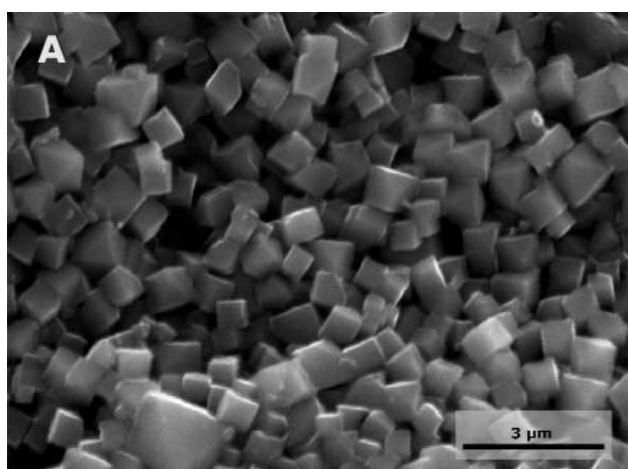
Vizsgálati eredmények és diszkusszió

A meddőhányó jellegzetes sárga színét is kölcsönző, 1–3 µm közötti jarositkristályok a leggyakoribb vaszulfátok a bányabérci meddőhányón (4. ábra).

A csiszolt és polírozott szemcsékről, valamint a kőzetfelületen található bevonatokról készült SEM-EDX mérések eredményeiből Fe/S atomarányokat számoltunk és a kapott értékek alapján csoportosítottuk a mintákat. Az 56 mintából 30 minta esetében az értékek az ideális (1,5) Fe/S arány körültekintően voltak (II. táblázat). Ideálisnak tekintettük az 1,22–1,7 közötti értékeket, mivel az arány mind analitikai, mind kristálykémiailag okokból adódóan enyhén eltérhet az ideálistól. Az alsó határ megállapításánál figyelembe vettük, hogy JAMIESON et al. (2005) számolt Fe/S arányai 1,25–1,48 között, míg DROUET & NAVROTSKY (2003) szintetikus jarositokon mért és számolt Fe/S arányai 1,24–1,46 között változnak. Az 1,7 fölötti Fe/S arányokat (III. táblázat) a magasabb Fe-tartalomnak tulajdonítottuk és jarosit-Fe-oxid-hidroxid (goethit) keverékének tekintettük. BIGHAM et al. (1996) a jarosit és goethit keverékéből képződött anyagot, ami még döntően jarositból áll, de már magasabb Fe/S aránnyal

rendelkezik, „jarositosnak” nevezi. Értelmezésünket a Raman-spektroszkópos adatokkal támasztottuk alá. Az 5. ábra A részén a bomló pirít jarosit, jarosit és goethit keveréke (Fe/S arány: 2,58 és 10,33) valamint goethit látható. Az 5. ábra, B a mérési pontokban felvett Raman-spektrumokat mutatja. A goethithez és jarositához rendelhető rezgéseken kívül szerves anyaghoz rendelhető rezgések is azonosíthatók a spektrumon. Mivel felületi szennyeződés kizárható, ezért a szerves összetevőt az anyagban találhatóak tekinthetjük. A szerves anyag utalhat az átalakulási folyamatokban résztvevő baktériumok jelenlétére. A szerves összetevőhöz rendelhető rezgéseket csillaggal (*) jelöltük (goethitnél: 1606, 1343; jarositnál: 1603, 1482, 1301, 1183 cm⁻¹) (EDWARDS et al. 2007). A goethithez rendelhető rezgések 301, 390, 479, 550, 688 és 983 cm⁻¹-nél, míg a jarosit rezgései 223, 300, 357, 431, 451, 580, 624, 1008, 1107 és 1153 cm⁻¹-nél találhatók, melyek szinte teljes mértékben (±5 cm⁻¹) egyeznek a szakirodalomban közölt értékekkel (DE FARIA et al. 1997, SASAKI et al. 1998, FROST et al. 2006, EDWARDS et al. 2007). Néhány esetben a mintákból Al, P és As is mérhető volt. Mivel a vasat az Al helyettesítheti, míg a (TO₄)₂ pozícióba a (SO₄)²⁻-on kívül (PO₄)³⁻ vagy (AsO₄)³⁻ is beépülhet (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001) ezért ezekre a mintákra a (Fe+Al)/(S+P+As) arányokat is kiszámoltuk (II. és III. táblázat). Bár az alunit szerkezetben a Si is helyettesíthet (SiO₄)⁴⁻ formájában (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001), ezt az elemet nem a szerkezethez tartozónak, hanem keveréknek, kvarc, vagy valamilyen szilikát formájában jelenlévő fázisnak tekintettük, ezért az atomarányok számolásánál nem vettük figyelembe.

A jarosit alcsoport tagjainak általános képlete alapján [AB₃(TO₄)₂(OH)₆ (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001)], a jarosit esetében, az A kation pozícióban leggyakrabban Na⁺, K⁺ és H₃O⁺ található. A jarositok között a természetben leggyakrabban a nátrojarosit, jarosit és hidrónium-jarosit, valamint ezek szilárd elegysorai jelennek meg (BROPHY et al. 1962, BROPHY & SHERIDAN 1965, KUBISZ



4. ábra. Jarosit (A) és plumbojarosit (B) fenn-nőtt kristálycsoportjai. A jarositkristályok romboéder [1011] - bázislap [0001] kombinációjúak. Szekunder elektron (SE) felvételek

Figure 4. Jarosite (A) and plumbojarosite (B) euhedral crystals. The jarosite crystals are combinations of [1011] - [0001]. Secondary electron (SE) image

II. táblázat. SEM-EDX mérések eredményei „ideális” Fe/S atomarányú jarositokról. Az értékeket vízmentes formában 100% oxidos
Table II. Results of SEM-EDX analyses of “ideal” jarosites. Data were normalized to 100% oxide composition, not counting

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Al ₂ O ₃ [wt%]	0,00	1,81	0,00	2,52	0,00	0,00	7,07	6,48	1,67	2,25	6,71	4,84	5,12	6,78	5,57
Fe ₂ O ₃	51,10	51,56	56,32	51,54	54,29	57,36	48,72	48,24	53,73	53,18	48,70	50,68	53,69	49,85	50,03
K ₂ O	6,93	4,15	0,00	5,33	4,49	0,87	7,39	7,21	3,44	5,25	8,45	7,50	2,87	6,73	7,00
SO ₃	41,98	40,65	43,68	39,32	41,21	42,77	36,83	35,86	39,77	38,49	34,54	36,12	37,83	34,77	34,60
SiO ₂	0,00	0,87	0,00	1,28	0,00	0,00	0,00	0,44	0,80	0,83	0,63	0,85	0,49	0,00	1,43
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,76	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	1,87	1,38
As ₂ O ₅	0,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al [apfu]	0,00	0,14	0,00	0,20	0,00	0,00	0,60	0,54	0,13	0,18	0,59	0,42	0,43	0,58	0,48
Fe	2,44	2,50	2,59	2,63	2,64	2,64	2,65	2,56	2,68	2,77	2,74	2,81	2,85	2,71	2,78
K	0,56	0,34	0,00	0,46	0,37	0,07	0,68	0,65	0,29	0,46	0,81	0,71	0,26	0,62	0,66
S	2,00	1,97	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,89	1,98	2,00	1,94	2,00	2,00	1,89	1,91
Si	0,00	0,06	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03	0,00	0,11
P	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,11	0,09
As	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₃ O*	0,44	0,66	1,00	0,54	0,63	0,93	0,32	0,35	0,71	0,54	0,19	0,29	0,74	0,38	0,34
Fe/S	1,22	1,27	1,29	1,31	1,32	1,32	1,33	1,35	1,35	1,39	1,41	1,41	1,42	1,44	1,45
(Fe+Al)/ (S+P+As)		1,32		1,42	1,37		1,63	1,55	1,41	1,48	1,67	1,62	1,64	1,64	1,63

* számolt értékek - calculated values; H₃O+K=1,00

III. táblázat. SEM-EDX mérések adatai 1,7-nél magasabb Fe/S atomarányú („jarositic”) mintákról. Az értékeket vízmentes formában 100% oxidos
Table III. Results of SEM-EDX analyses of “jarositic” samples (Fe/S > 1.7). Data were normalized to 100% oxide composition, not counting

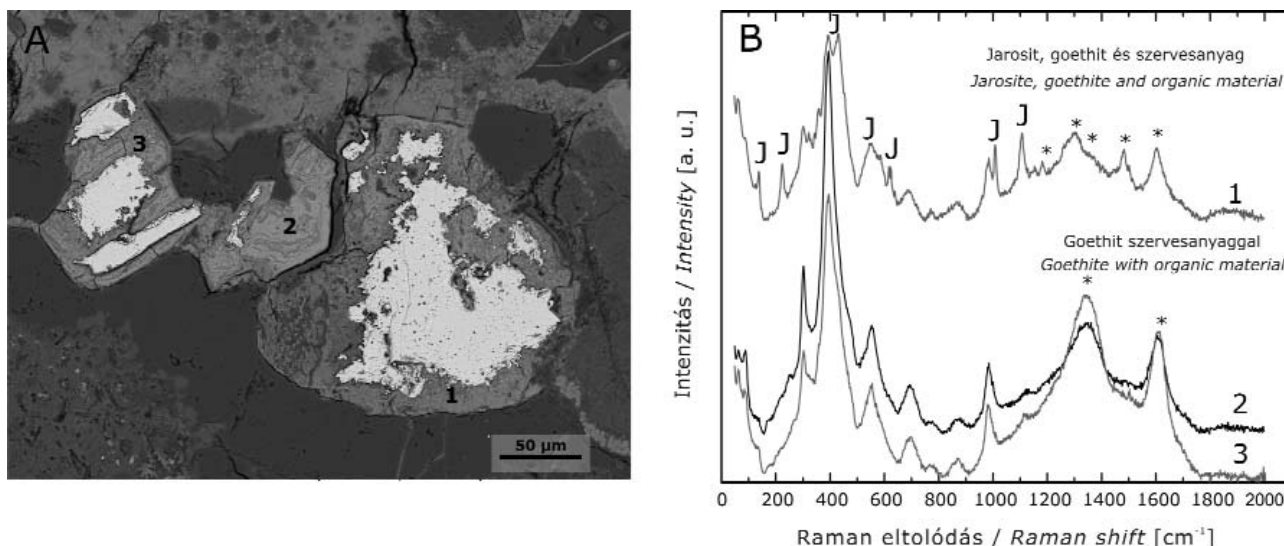
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	
Al ₂ O ₃ [wt%]	6,87	7,46	1,08	0,00	1,67	3,11	3,20	1,46	2,55	8,34	3,85	3,01	
Fe ₂ O ₃	58,19	58,37	60,88	64,34	63,47	58,95	60,21	67,33	65,38	59,24	67,61	66,56	
K ₂ O	2,57	2,58	2,83	1,82	2,55	3,01	1,07	1,93	3,46	0,00	2,04	0,91	
SO ₃	32,38	31,59	31,17	32,50	31,12	27,99	25,62	28,17	25,41	20,47	23,01	22,51	
SiO ₂	0,00	0,00	0,88	0,00	0,00	2,54	1,50	0,00	1,76	3,86	0,00	2,13	
P ₂ O ₅	0,00	0,00	2,80	1,34	1,20	2,56	2,52	0,00	1,44	4,83	3,49	2,43	
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	1,83	5,87	0,00	0,00	3,26	0,00	2,45	
Al [apfu]	0,67	0,74	0,10	0,00	0,16	0,30	0,31	0,16	0,30	0,93	0,45	0,35	
Fe	3,60	3,71	3,56	3,79	3,92	3,68	3,71	4,59	4,85	4,22	5,03	4,95	
K	0,27	0,28	0,28	0,18	0,27	0,32	0,11	0,22	0,43	0,00	0,26	0,12	
S	2,00	2,00	1,82	1,91	1,92	1,74	1,57	1,92	1,88	1,45	1,71	1,67	
Si	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,21	0,12	0,00	0,17	0,36	0,00	0,21	
P	0,00	0,00	0,14	0,09	0,08	0,18	0,17	0,08	0,12	0,39	0,29	0,20	
As	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,08	0,25	0,00	0,00	0,16	0,00	0,13	
Fe/S	1,80	1,85	1,96	1,99	2,04	2,11	2,36	2,40	2,58	2,90	2,95	2,97	
(Fe+Al)/ (S+P+As)		2,13	2,22	1,83	1,90		1,99	2,01	2,37	2,57	2,57	2,74	2,65

összetételre, a képletszámolásnál 2 S-re normáltuk. Úgy a számolt Fe/S, mint a $(\text{Fe}+\text{Al})^{\text{VI}}/(\text{S}+\text{P}+\text{As})^{\text{IV}}$ atomarányok értékeit feltüntettük
the water. Formulae were calculated for 2 S. Calculated Fe/S and $(\text{Fe}+\text{Al})^{\text{VI}}/(\text{S}+\text{P}+\text{As})^{\text{IV}}$ atomic ratios are also presented

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Elméleti összetétel Theoretical composition
1,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,59	0,94	3,87	0,00
54,97	55,65	59,37	59,13	59,70	55,88	57,13	56,55	57,49	60,50	59,79	59,53	56,57	56,56	57,00	53,61
5,85	6,84	0,97	1,38	1,18	6,11	5,74	5,94	5,66	0,63	1,68	2,17	2,51	6,29	2,14	10,54
37,97	37,51	39,66	39,48	39,11	36,53	37,13	36,85	36,85	38,87	38,53	38,30	35,87	35,61	35,45	35,85
0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	0,59	1,09	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,44	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,08	0,34	0,00
2,94	2,98	3,00	3,00	3,06	3,07	3,09	3,02	3,13	3,12	3,11	3,12	3,11	3,19	3,18	3,00
0,53	0,62	0,08	0,12	0,10	0,57	0,53	0,54	0,52	0,06	0,15	0,19	0,23	0,60	0,20	1,00
2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,96	2,00	2,00	2,00	2,00	1,97	2,00	1,97	2,00
0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,04	0,08	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,47	0,38	0,92	0,88	0,90	0,43	0,47	0,46	0,48	0,94	0,85	0,81	0,77	0,40	0,80	0,00
1,47	1,49	1,50	1,50	1,53	1,53	1,54	1,54	1,56	1,56	1,56	1,56	1,58	1,59	1,61	1,50
1,52					1,58		1,51					1,71	1,63	1,76	

összetételre, a képletszámolásnál 2 S-re normáltuk. A táblázat tartalmazza úgy a Fe/S, mint a $(\text{Fe}+\text{Al})^{\text{VI}}/(\text{S}+\text{P}+\text{As})^{\text{IV}}$ atomarányok értékeit
the water. Formulae were calculated for 2 S. The table contains the calculated Fe/S and $(\text{Fe}+\text{Al})^{\text{VI}}/(\text{S}+\text{P}+\text{As})^{\text{IV}}$ atomic ratios

43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
8,25	3,29	0,00	1,76	0,00	0,00	2,37	3,34	0,00	1,26	0,92	10,08	1,44	0,00
66,59	67,20	79,31	69,93	78,82	76,61	73,56	75,99	75,59	74,28	77,77	71,67	75,29	79,28
0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00
20,34	20,48	20,69	17,09	19,02	18,27	17,50	18,03	17,78	17,31	18,13	16,27	17,07	17,87
1,75	1,52	0,00	1,76	1,50	1,38	2,23	1,55	2,24	1,56	1,42	0,00	1,51	1,69
3,10	4,42	0,00	5,15	0,66	1,84	1,71	1,00	2,62	3,07	0,76	1,62	2,59	1,16
0,00	2,84	0,00	3,13	0,00	1,89	2,62	0,00	1,78	2,52	1,01	0,00	2,11	0,00
1,08	0,38	0,00	0,37	0,00	0,00	0,35	0,54	0,00	0,18	0,15	1,77	0,21	0,00
5,60	4,91	7,69	5,59	8,00	7,09	6,94	7,91	6,90	6,61	7,92	7,94	7,04	8,29
0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
1,71	1,49	2,00	1,36	1,92	1,69	1,65	1,87	1,62	1,54	1,84	1,80	1,59	1,86
0,20	0,15	0,00	0,19	0,20	0,17	0,28	0,21	0,27	0,19	0,19	0,00	0,19	0,24
0,29	0,38	0,00	0,46	0,08	0,19	0,18	0,13	0,27	0,31	0,09	0,20	0,27	1,14
0,00	0,14	0,00	0,17	0,00	0,12	0,17	0,00	0,11	0,16	0,07	0,00	0,14	0,00
3,28	3,29	3,84	4,10	4,16	4,21	4,22	4,22	4,26	4,30	4,30	4,42	4,42	4,45
3,34	2,64		2,98	4,00	3,55	3,64	4,23	3,45	3,39	4,04		3,62	4,15



5. ábra. A) Pirit-jarosit-goethit átalakulás. A pirit (felemésztdőben lévő világos magok) körül jarosit-goethit keverékből (1) álló (Fe/S arány 2,58), illetve már teljesen goethitté (2, 3) alakult (2: Fe/S arány 10,33) szegély. Az átalakulás során a szemcsék alakja megőrződik (álalak), ami alapján a folyamat fokozatos előrehaladására következtethetünk. Visszaszórt elektron (BSE) felvétel. B) Az A ábrán jelzett 1, 2 és 3 pontokban felvett Raman-spektrumok, amelyek igazolják a jarosit (J) – goethit keverék (1), illetve a goethit (2, 3) jelenlétét. Mindhárom spektrumon megjelennek a szerves anyaghoz (EDWARDS et al. 2007) rendelhető csúcsok (*-al jelölve). Mivel a felületi kontamináció kizárható, így jelenlétére kézenfekvő magyarázat, az átalakulási folyamatokban közreműködő baktériumok anyagával történő azonosítás

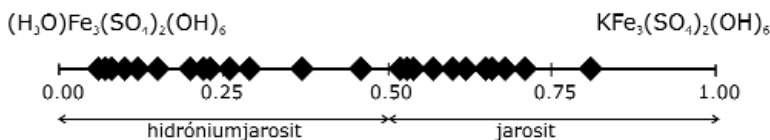
Figure 5. A) Pyrite-jarosite-goethite transformation. Pyrite (highly weathered bright cores) is surrounded by a (1) jarosite-goethite mixture (Fe/S atomic ratio 2.58) and (2, 3) goethite (2: Fe/S atomic ratio is 10.33). During transformation the shape of pyrite crystals is maintained (pseudomorphism). This leads to the conclusion that the process is gradually progressing. Backscattered electron (BSE) image. B) The measured Raman spectra in the points 1, 2 and 3 resp. in Figure A. Spectrum 1 shows a mixture between jarosite(J) and goethite and spectra 2 and 3 demonstrate the presence of goethite. The peaks marked with * are assigned to organic compound(s) (EDWARDS et al. 2007). Since the presence of surface contamination can be excluded, the organic material has to be considered as a component of the measured material. Bacteria present, involved in transformation processes could be a possible explanation for the presence of this organic material

1970, LI et al. 2007). A bányabérci jarositokból az A kationként értelmezhető elemek közül K^+ -ot mértünk. (Az esetenként talált Pb^{2+} -ot a plumbojarositnál később külön tárgyaljuk). Mivel Na^+ nincs jelen a rendszerben, a képletszámolásnál az A kristálykémiái pozícióban a K^+ mellett jelentkező hiányt H_3O^+ jelenlétének tulajdonítottuk (RIPMEESTER et al. 1986, JAMIESON et al. 2005, JAMBOR 1999). Az eredmények azt mutatják, hogy a bányabérci jarositok a jarosit és hidróniumjarosit közötti elegysor tagjai (6. ábra).

Jól ismert (HENDRICKS 1937, BASCIANO & PETERSON 2007), hogy az alunitsoportban az A kation-pozícióban fellépő helyettesítésekre a c_0 elemi cella paraméter érzékeny. Mind a Na^+ , mind a H_3O^+ szerkezetbe lépése a K^+ helyére a c_0 érték csökkenését eredményezi (BASCIANO & PETERSON 2007, 2008). MAJZLAN et al. (2004) hidróniumjarositra számolt c_0 elemi cella értéke 17,01795(4) Å.

BASCIANO & PETERSON (2007) szintetikus, eltérő hidróniumtartalmú jarositokon mért c_0 elemi cella adatai 17,2043(2) Å-tól 16,9945(4) Å-ig változnak (IV. táblázat) ahogy haladunk a jarosittól a hidróniumjarosit irányába. $K_{0,35}(H_3O)_{0,65}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ összetétel esetében az elemi cella értékei: $c = 17,1030(3)$ Å, $a = 7,3373(1)$ Å (BASCIANO & PETERSON 2007) (7. ábra, IV. táblázat). A mintáinkon számolt c_0 értékek kisebbek, mint az irodalomban megadott tiszta jarosité (17,2043(2) Å; BASCIANO & PETERSON 2007) (7. ábra, IV. táblázat). Mivel esetünkben Na^+ nincs jelen, a kisebb c_0 értékek (IV. táblázat) is a H_3O^+ ion helyettesítést igazolják.

Az alunit szerkezetben a B kristálykémiái pozícióban [$AB_3(TO_4)_2(OH)_6$ (SCOTT 1987, JAMBOR 1999, DILL 2001)] fellépő helyettesítésre az a_0 rácsparaméter érzékeny. Az Al-os szélső tagnál (alunit) ez az érték 7,0115(1) Å (LAGER et al. 2001) és ez a Fe^{3+} helyettesítéssel nő. A Fe^{3+} szélső tagnál (jarosit) $a_0 = 7,30293(8)$ Å (BASCIANO & PETERSON 2007). A mintáinkon számolt a_0 cellaparaméter értékei (IV. táblázat, 7. ábra) 7,3117(5) és 7,3346(4) Å között változnak, melyek megegyeznek BASCIANO & PETERSON (2007) által megadott, eltérő hidróniumtartalmú, Al-helyettesítés nélküli jarositok értékeivel. Ez alapján, legalább mintáink egy részénél, a SEM-EDX mérésekben szereplő alumínium nem rendelhető a jarositszerkezethez. Annak eldön-



6. ábra. A bányabérci jarositok kémiai összetétele. A diagramon csak az ideális Fe/S atomarányú (1,3–1,7) (II. táblázat) jarositokat tüntettük fel. Az eredmények alapján a bányabérci jarositok a jarosit és hidróniumjarosit közötti elegysor tagjai

Figure 6. The chemical composition of jarosites from Bányabérc. Only jarosites with ideal Fe/S atomic ratios (1.3–1.7) (Table II) were represented. The results suggest a solid solution series between jarosite and hydroniumjarosite

IV. táblázat. Bányabérci jarositok (A–G) számolt elemi cella értékei összehasonlításként BASCIANO & PETERSON (2007) adataival (1–8) kiegészítve. (BASCIANO & PETERSON (2007) mintáin mért $K+H_3O$ összetételek és a minták típusa: (1) = 0+1 - szintetikus; (2) = 0,019+0,981 - Rio Tinto, természetes; (3) = 0,20+0,80 - szintetikus; (4) = 0,35+0,65 - szintetikus; (5) = 0,51+0,49 - szintetikus; (6) = 0,70+0,30 - szintetikus; (7) = 0,84+0,15 - Rio Tinto, természetes; (8) = 0,95+0,05 - szintetikus)

Table IV. Calculated unit cell parameters of jarosites from Bányabérc (A–G) compared with values published by BASCIANO & PETERSON (2007) (1–8). (The measured $K+H_3O$ composition and the type of material published by BASCIANO & PETERSON (2007): (1) = 0+1 - synthetic; (2) = 0.019+0.981 - Rio Tinto, natural; (3) = 0.20+0.80 - synthetic; (4) = 0.35+0.65 - synthetic; (5) = 0.51+0.49 - synthetic; (6) = 0.70+0.30 - synthetic; (7) = 0.84+0.15 - Rio Tinto, natural; (8) = 0.95+0.05 - synthetic)

Minta / Sample	c (Å)	a (Å)	v (Å ³)
A	17,082(2)	7,3346(4)	795,8(1)
B	17,087(2)	7,3325(6)	795,6(2)
C	17,091(2)	7,3317(5)	795,6(1)
D	17,104(4)	7,3238(5)	794,5(2)
E	17,124(5)	7,3117(5)	792,8(2)
F	17,125(5)	7,3143(7)	793,4(2)
G	17,136(2)	7,3241(4)	796,0(1)
1	16,9945(4)	7,3552(2)	796,2(4)
2	17,0280(2)	7,3478(1)	796,1(2)
3	17,0316(5)	7,3428(2)	795,2(5)
4	17,1030(3)	7,3373(1)	797,4(3)
5	17,1374(2)	7,33009(8)	797,4(2)
6	17,1792(2)	7,3112(1)	795,2(3)
7	17,1973(4)	7,3128(1)	796,4(3)
8	17,2043(2)	7,30293(8)	794,6(2)

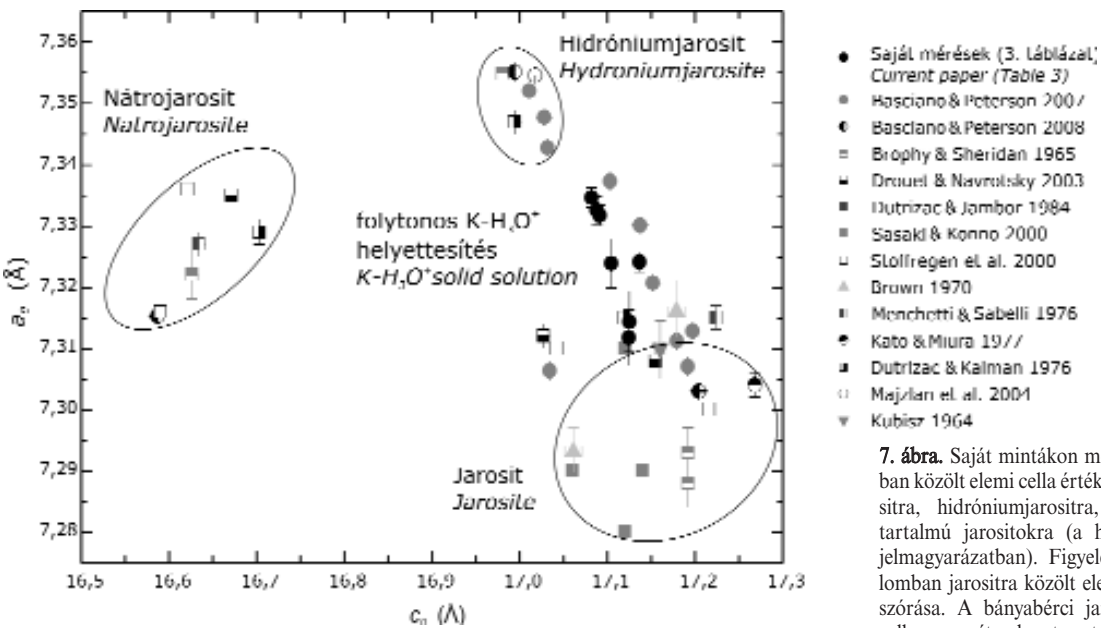


Figure 7. Representation of our current measurements and the published unit cell values for jarosite, natrojarosite, hydroniumjarosite and $K-H_3O$ jarosite (for references see the legend). Note the dispersion of published jarosite unit cell values. The unit cell data of jarosite samples from Bányabérc indicate the existence of a continuous solid-solution series between jarosite and hydroniumjarosite

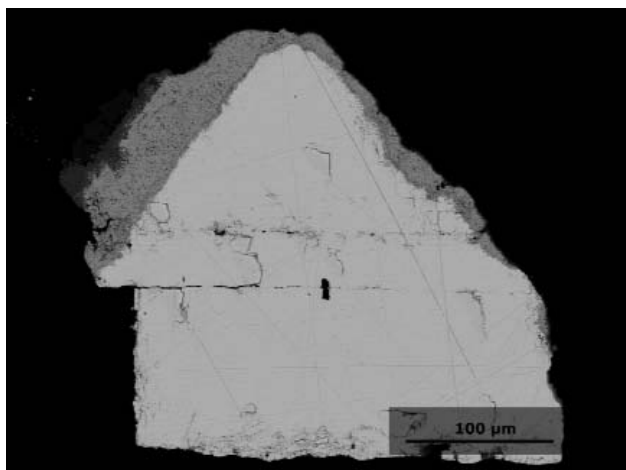
tése, hogy vannak-e a bányabérci jarositok között Al-helyettesítésűek is, további vizsgálatokat igényelne.

A 7. ábrán az irodalomban közölt jarosit, hidroniumjarosit és nátrojarosit elemi cella paramétereit ábrázoltuk a saját értékeinkkel együtt. Az elemi cella adataink a jarosit és hidroniumjarosit értékei közé esnek.

DUTRIZAC & JAMBOR (2000) szerint a hidroniumjarosit a szulfidok nagyon gyors oxidációja eredményeként keletkezik ott, ahol a K^+ és Na^+ kevés. A bányabérci minták esetében K bőven van a káliföldpátokban, mégis a jarositokban gyakori a hidroniumhelyettesítés is az alkáli pozícióban. Ez a területen zajló nagyon gyors oxidációs folyamatokra enged következtetni.

A meddőhányó egyes mintáiban, a galenit jelenlétének köszönhetően a plumbojarosit [$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$] is megjelenik. Csak galenit környezetében, a már oxidációs terméként, másodlagosan képződött anglesit [$PbSO_4$] körül találjuk (8. ábra). Oxigéndús közegben a galenit elbomlik és anglesitté alakul. Bár a kén- és ólomvonalak átfedése miatt az EDX mérésekből kvantitatív, kristály-kémiai képlet számítására alkalmas adataink nincsenek a plumbojarositról, a Raman-spektroszkópia segítségével egyértelműen bizonyítottuk ennek az ásványfázisnak a jelenlétét. A galenit körül képződött anglesitkéreg növeli a galenit ellenállóságát, mivel az anglesit nehezen oldódik és megvédi a galenitet az oxidáló reagensek direkt hatásától (JAMBOR & BLOWES 1998). Savas környezetben úgy az anglesit, mint a plumbojarosit viszonylag stabil. Az anglesit 6-os pH alatt gyengén oldódik. A pH növekedése kedvez az ólom-szulfátok oldódásának (ROUSSEL et al. 2000). Már a helyi pH-növekedés következtében is a jarositok instabillá válnak és az Pb kikerül a környezetbe. A plumbojarosit szétesése és az ólom vas-oxid-hidroxidok

7. ábra. Saját mintákon mért és a szakirodalomban közölt elemi cella értékek jarositra, nátrojarositra, hidroniumjarositra, valamint $K^+-H_3O^+$ -tartalmú jarositokra (a hivatkozásokat lásd a jelmagyarázatban). Figyelemre méltó az irodalomban jarositra közölt elemi cella értékek nagy szórása. A bányabérci jarositokon mért elemi cella paraméterek azt mutatják, hogy a jarosit és hidroniumjarosit között folyamatos elegysor van



8. ábra. Galenit (fényes mag) körül képződött anglesit (középszürke) és plumbojarosit (sötétszürke). Visszaszórt elektron (BSE) felvétel

Figure 8. Galena (bright core) surrounded by anglesite (mid grey) and plumbojarosite (dark grey). Backscattered electron (BSE) image

általi megkötése közötti tartományban az ólom oldatban van, ezáltal biológiailag hozzáférhető (HOCELLA et al. 2005). Kutatások igazolták, hogy az emésztőrendszerben a Pb biológiai hasznosíthatósága az ásványtani összetétel

függvényében változik. A galenit és anglesit szerkezetében kötött ólom nehezebben hozzáférhető, mint a cerusszit szerkezetében lévő (USEPA 1999). SMITH et al. (2006) plumbojarositok oldódásáról kapott kísérleti eredményei azt igazolták, hogy 2-es pH-n jól oldódik és oldatban lévő Pb, Fe valamint SO_4^{2-} képződik, míg 8-as pH-n oldatban lévő Pb, SO_4^{2-} és gyengén kristályos $\text{Fe}(\text{OH})_3$ keletkezik. Mindkét esetben, a reakció következő lépéseként, a végtermék rosszul kristályos PbSO_4 .

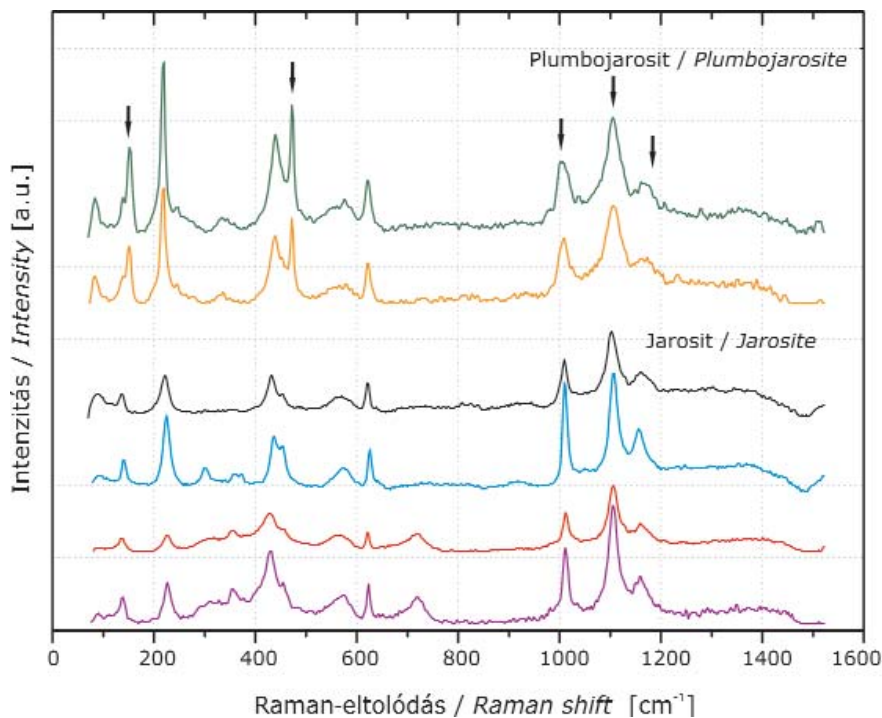
A jarositok Raman-spektrumát értelmezve, a 440 cm^{-1} -nél alacsonyabb tartományokban a Fe–O kötések rezgési módjait, $448\text{--}455 \text{ cm}^{-1}$ között a $(\text{SO}_4)^{2-}$ ν_2 rezgését, míg $622\text{--}625 \text{ cm}^{-1}$ között a $(\text{SO}_4)^{2-}$ ν_4 rezgését találjuk. 900 és 1300 cm^{-1} között, az $1000\text{--}1015 \text{ cm}^{-1}$ -es és $1090\text{--}1115 \text{ cm}^{-1}$ -es tartományban a $(\text{SO}_4)^{2-}$ ν_1 és ν_3 rezgései vannak (SASAKI et al. 1998). A megfigyelhető csúcsetolódások a szerkezetben található kation függvényei. $1153\text{--}1169 \text{ cm}^{-1}$ körüli gyenge csúcsok vannak, ezek a $(\text{SO}_4)^{2-}$ ν_3 rezgéséhez rendelhetők. Az OH vegyértékrezgései általában széles Raman-csúcsokat eredményeznek, melyek a $3000\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban azonosíthatók.

A plumbojarosit és a jarosit Raman-spektrumaik alapján különíthetők el egymástól. A 9. ábra néhány példán mutatja be az általunk mért plumbojarositok spektrumának

jellegzetességeit a jarositokhoz viszonyítva. Az eltéréseket nyíllal is jelöltük (9. ábra). Ezek az eltérések abból adódhatnak, hogy a plumbojarosit szerkezetében minden második A pozíció betöltetlen. A plumbojarositban a szulfátionok két különböző környezetben vannak jelen (SZYMAŃSKI 1985), ami összetett szulfátcúcsokat eredményez. A $990\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}]$, $1080\text{--}1120 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ és az $1160\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ csúcsok kiszélesedése a többszörös csúcstárfedéseknek tulajdonítható (SASAKI et al. 1998). 472 cm^{-1} -nél és 153 cm^{-1} -nél további két csúcs van, ami a többi jarosit spektrumán nem látható. Ezek a csúcsok minden egyes plumbojarosit (hat különböző minta) spektrumán megjelennek. A keverékfázisok jelenléte kizárható. A csúcspozíciók azonosításához SASAKI et al. (1998) és FROST et al. (2006) munkáit vettük alapul.

Következtetések

A bányabérci meddőhányón tömegesen megjelenő jarositok arra utalnak, hogy az oxidatív folyamatok 50 év után is zajlanak még és



9. ábra. Bányabérci plumbojarositokról és jarositokról készült Raman-spektrumok. A plumbojarositra jellemző spektrális különbségeket fekete nyíllal jelöltük. A $990\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}]$, $1080\text{--}1120 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ és az $1160\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ körüli $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ csúcsok kiszélesedése a többszörös csúcstárfedéseknek tulajdonítható (SASAKI et al. 1998). 472 cm^{-1} -nél és 153 cm^{-1} -nél további két csúcs van, ami a többi jarosit spektrumán nem látható és minden általunk mért plumbojarosit minta esetében megjelenik.

Figure 9. Raman spectra of plumbojarosite and jarosite from Bányabérc. The spectral differences typical for plumbojarosite were marked with black arrows. There are three broad bands at $990\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ $[\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}]$, around $1080\text{--}1120 \text{ cm}^{-1}$ $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ and around $1160\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ $[\nu_3(\text{SO}_4)^{2-}]$ due to overlapping of multiple peaks (SASAKI et al. 1998). Around 472 cm^{-1} and 153 cm^{-1} we have two extra peaks which cannot be identified in the other jarosite spectra, and in every measured plumbojarosite were present.

a helyenként hintésszerűen, máshol meg csomókban található pirit bomlásából nagy mennyiségű, a jarosit–hidróniumjarosit folytonos elegysorba tartozó kristályos vegyületek keletkeznek. A jarositok jelenléte erősen oxidatív, magas szulfáttartalmú, savas közegre utal, ezáltal fontos geokémiai indikátor. Bányabércen a mért átlag pH 3,7 volt (CSÓVÁRI 2004), de a mikrokörnyezetekben alacsonyabb pH-értékek is jelentkezhetnek (DOLD 2005, COHEN 2006). A meddőhányó anyagának környezeti kémiai fejlődése során a pirit mennyiségének csökkenésével, a következő évtizedekben a pH növekedésére kell számítani. A savas körülmények között stabil jarosit (3-as alatti pH a jarosit esetében, 4–5 pH-nál kisebb a plumbojarosit esetében; HOCELLA et al. 2005), a pH emelkedésével instabillá válik és a megkötött nehézfémek (pl. Pb, As) kiszabadulnak a környezetbe. A folyamatot lassítja, hogy a jarosit goethitté való átalakulása során proton szabadul fel (STOFFREGEN et al. 2000), ezáltal sav képződik. bár a savasodás nem annyira intenzív, mint a pirit oxidációja során. Következésképpen a jarosit bomlása a savképző folyamatok egyik forrása, bár a savasodás nem annyira intenzív, mint a pirit oxidációjakor.

Kiemelendő még, hogy vizsgálati eredményeink szerint a bányabérci jarositok a jarosit–hidróniumjarosit

szilárd elegysor tagjai. BARON & PALMER (1996) adatai alapján 15–30 %-nyi H_3O^+ helyettesítés egy-két nagyságrenddel növeli meg a jarosit oldhatóságát a tiszta K-os szélső taghoz viszonyítva. Ez arra enged következtetni, hogy a bányabérci jarositok szerkezetében megkötött nehézfémek (As, Pb) is majd könnyebben kikerülnek a környezetbe.

Köszönetnyilvánítás

A Raman spektroszkópiás mérések a Bécsi Egyetem Ásványtani és Kristálytani Intézetében készültek az első szerző által elnyert CEEPUS ösztöndíj keretében. Köszönet illeti a bécsi egyetemről Lutz NASDALÁT és VÁCZI Tamást a szakmai irányításért. A röntgen pordiffrakciós felvételek elkészítéséért TÓTHNÉ KIRÁLY Juditnak, a SEM–EDX mérésekért pedig PEKKER Péternek mondunk köszönetet. Köszönettel tartozunk még a Mecsek-Öko Zrt.-nek, név szerint FÖLDING Gábornak, GERMUS Bertalannak és FEKETE Ferencnek a dokumentációs anyagokért és terepi kalauzolásért. A kézirat bírálatáért PÓSFAL Mihálynak és SZAKÁLL Sándornak mondunk köszönetet.

Irodalom — References

- ALLEN, E. T. & DAY, A. L. 1935: *Hot springs of Yellowstone National Park*. — Carnegie Institute Washington Publication, 466 p.
- ALPERS, C. N., BLOWES, D. W., NORDSTROM, D. K. & JAMBOR, J. L. 1994: Secondary minerals and acid mine water chemistry. — In: BLOWES, D. W. & JAMBOR, J. L. (eds): *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, Ontario, **22**, 247–270.
- BAKSA, CS., CSILLAG, J., FÖLDESSY, J. & ZELENKA, T. 1981: A hypothesis about the Tertiary Volcanic activities of the Mátra Mountains, NE Hungary. — *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **24**, 337–349.
- BARON, D. & PALMER, C. D. 1996: Solubility of jarosite at 4–35 °C — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60/2**, 185–195.
- BASCIANO, L. C. & PETERSON, R. C. 2007: Jarosite – hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. — *American Mineralogist* **92**, 1464–1473.
- BASCIANO, L. C. & PETERSON, R. C. 2008: Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution series: A synthetic study with full Fe site occupancy. — *American Mineralogist* **93**, 853–862.
- BECKER, U. & GASHAROVA, B. 2001: AFM observations and simulations of jarosite growth at the molecular scale: probing the basis for the incorporation of foreign ions into jarosite as a storage mineral. — *Physics and Chemistry of Minerals* **28**, 545–556.
- BIGHAM, J. M., CARLSON, L. & MURAD, E. 1994: Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. — *Mineralogical Magazine* **50**, 641–648.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L. & WOLF, M. 1996: Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60/12**, 2111–2121.
- BIGHAM, J. M. & NORDSTROM, D. K. 2000: Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. — In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (eds): *Sulfate Minerals — Crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **40**, 351–403.
- BLOWES, D. W., PTACEK, C. J. & JURJOVEC, J. 2003: Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. — In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE, A. I. M. (eds): *Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, Vancouver, **31**, 95–116.
- BREITHAUPT, A. 1852: Beschreibung der zum Teil neuen Gang-Mineralien des Barranco Jaroso in der Sierra Almagrera. — *Berg- und hüttenmännische Zeitung* **11**, 65–69.
- BROPHY, G. P., SCOTT, E. S. & SNELGROVE, R. A. 1962: Sulfate studies II: Solid solution between alunite and jarosite. — *American Mineralogist* **22**, 773–784.
- BROPHY, G. P. & SHERIDAN, M. F. 1965: Sulfate studies IV: The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. — *American Mineralogist* **50**, 1595–1607.
- BROWN, J. B. 1970: A chemical study of some synthetic K-hydronium jarosites. — *The Canadian Mineralogist* **10**, 696–703.

- COHEN, R. R. H. 2006: Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. — *Journal of Cleaner Production* **14**, 1146–1157.
- CŠÖVÁRI M. 2004: Gyöngyösorszi ércbányászat során képződött hulladékok mennyisége és összetétele. — *Kutatási jelentés. Kézirat*, 50 p.
- DE FARIA, D. L. A., VENÂNCIO SILVA, S. & DE OLIVEIRA M. T. 1997: Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. — *Journal of Raman spectroscopy* **28**, 873–878.
- DILL, H. G. 2001: The geology of aluminum phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. — *Earth Science Reviews* **53**, 35–93.
- DOLD, B. 2005: Basic concepts of environmental geochemistry of sulfide mine-waste. — *XXIV Curso Latinoamericano de Metalogenia UNESCO-SEG*, 1–36.
- DROUET, C. & NAVROTSKY, A. 2003: Synthesis, characterization, and thermochemistry of K–Na–H₃O jarosites. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2063–2076.
- DUTRIZAC, J. E. & KAIMAN, S. 1976: Synthesis and properties of jarosite-type compounds. — *The Canadian Mineralogist* **14**, 151–158.
- DUTRIZAC, J. E. & JAMBOR, J. L. 1984: Formation and characterization of argentojarosite and plumbojarosite and their relevance to metallurgical processing. — In: PARK, W. C., HAUSEN, D. M. & HAGNI R. D. (eds): *Applied Mineralogy*. Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers, Warrendale, Pennsylvania, 507–530.
- DUTRIZAC, J. E. & JAMBOR, J. L. 2000: Jarosites and their application in hydrometallurgy. — In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (eds): *Sulfate Minerals — Crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **40**, 405–452.
- EDWARDS, H. G. M., VANDENABEELE, P., JORGE-VILLAR, S. E., CARTER, E. A., RULL PEREZ, F. & HARGREAVES, M. D. 2007: The Rio Tinto Mars analogue: An extremophilic Raman spectroscopic study. — *Spectrochimica Acta A* **68**, 1133–1137.
- FARKAS, I. M., WEISZBURG, T. G., PEKKER, P. & KUZMANN, E. 2009: A half-century of environmental mineral formation on a pyrite-bearing waste dump in the Mátra Mountains, Hungary. — *The Canadian Mineralogist* **47/3**, 509–524.
- FOSTER, A. L., BROWN, G. E. jr., TINGLE, T. N. & PARKS, G. A. 1998: Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. — *American Mineralogist* **83**, 553–568.
- FROST, R. L., WILLS, R. A., WEIER, M. L., MARTENS, W. & MILLS, S. 2006: A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. — *Spectrochimica Acta A* **63**, 1–8.
- FÜGEDI U. 2006: A Gyöngyösorszi környezetszennyezés geokémiai vizsgálata. — *Doktori értekezés*. Miskolci Egyetem, Földtan-Teleptani Tanszék. Kézirat, p. 107.
- GASHAROVA, B., GÖTTLICHER, J. & BECKER, U. 2005: Dissolution at the surface of jarosite: an in situ AFM study. — *Chemical Geology* **215**, 499–516.
- GATTER, I. 1997: Fluid inclusion characteristics of the epithermal style mineralizations of the Central Mátra Mts. (NE Hungary). — In: BOIRON, M. C. & PIRONON, J. (eds): *Proceedings of the XIVth European Current Research of Fluid Inclusions, Abstract Volume*, Nancy, 121–122.
- GATTER, I., MOLNÁR, F., FÖLDESSY, J., ZELENKA, T., KISS, J. & SZEBÉNYI, G. 1999: High- and low-sulfidation epithermal mineralization of the Mátra Mountains, Northeast Hungary. — In: MOLNÁR, F., LEXA, J. & HEDENQUIST, J. W. (eds): *Epithermal mineralization of the Western Carpathians*. Guidebook Series **31**, Society of Economic Geologists, 155–179.
- HENDRICKS, S. B. 1937: The crystal structure of alunite and the jarosites — *American Mineralogist* **22**, 773–784.
- HOCELLA, M. F. jr., MOORE, J. N., GOLLA, U & PUTNIS, A. 1999: A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. — *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 19/20, 3395–3406.
- HOCELLA, M. F. jr., MOORE, J. N., PUTNIS, C. V., PUTNIS, A., KASAMA, T. & EBERL, D. D. 2005: Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69/7**, 1651–1663.
- HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T. 1997: Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. — *Mineralogical Magazine* **61**, 65–77.
- HORVATH, B. & GRUIZ, K. 1996: Impact of metalliferous ore mining activity on the environment in Gyöngyösorszi, Hungary. — *Science of the Total Environment* **184**, 215–227.
- HUDSON-EDWARDS, K. A., SCHELL, C. & MACKLIN, M. G. 1999: Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. — *Applied Geochemistry* **14**, 1015–1030.
- JAMBOR, J. L. & BLOWES, D. W. 1998: Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulphide-bearing mine wastes. — In: CABRI, L. J. & VAUGHAN, D. J. (eds): *Ore and Environmental Mineralogy. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, Ottawa, Ontario **27**, 367–401.
- JAMBOR, J. L. 1999: Nomenclature of the alunite supergroup. — *The Canadian Mineralogist* **37**, 1323–1341.
- JAMIESON, E. H., ROBINSON, C., ALPERS, C. N., NORDSTROM, D. K., POUSTOVETOV, A. & LOWERS, H. 2005: The composition of coexisting jarosite-group minerals and water from the Richmond Mine, Iron Mountain, California. — *The Canadian Mineralogist* **43**, 1225–1242.
- KATO, T. & MIURA, Y. 1977: The crystal structure of jarosite and svanbergite. — *Mineralogical Journal* **8**, 419–430.
- KOLITSCH, U. & PRING, A. 2001: Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. — *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **96**, 67–78.
- KUBISZ, J. 1964. A study on minerals of the alunite-jarosite group. — *Polska Akademia Nauk Prace Geologiczne* **22**, 1–90.
- KUBISZ, J. 1970: Studies on synthetic alkali-hydronium jarosites. I. Synthesis of jarosite and natrojarosite. — *Mineralogia Polonica* **1**, 47–57.
- KUBOVICS, I. 1965: The role of potassium metasomatism on volcanic rock genesis in the Western Mátra Mountains. — *Acta Geologica Hungarica* **9**, 193–213.

- KUBOVICS I. 1966: A kálimetaszomatózis szerepe a nyugat-mátrai kőzetképződésben. — *Földtani Közlemény* **96**, 13–26.
- KUBOVICS I. 1970: Északkelet és Nyugat-Máttra ásvány-kőzettani vizsgálata. — In: KUBOVICS I. & PANTÓ Gy.: *Vulkanológiai vizsgálatok a Mátrában és a Börzsönyben*. Akadémiai Kiadó, Budapest, p. 302.
- KUN B. 1998: A Gyöngyösorszi környéki ércbányászat. — *Földtani Kutatás* **4**, 22–27.
- LAGER, G. A., SWAYZE, G. A., LOONG, C. K., ROTELLA, F. J., RICHARDSON, J. W. jr. & STOFFREGEN, R. E. 2001: Neutron spectroscopic study of synthetic alunite and oxonium-substituted alunite — *The Canadian Mineralogist* **39**, 1131–1138.
- LI, J., SMART, R. ST. C., SCHUMANN, R. C., GERSON, A. R. & LEVAY, G. 2007: A simplified method for estimation of jarosite and acid-forming sulfates in acid mine wastes. — *Science of the Total Environment* **373**, 391–403.
- MAJZLAN, J., STEVENS, R., BOERIO-GOATES, J., WOODFIELD, B. F., NAVROTSKY, A., BURNS, P. C., CRAWFORD, M. K. & AMOS, T. G. 2004: Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. — *Physics and Chemistry of Minerals* **31**, 518–531.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C. 1976: Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. — *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte* **9**, 406–417.
- MEZŐSI, J. 1968: Potassium metasomatism in the neighbourhood of Mátraszentistván. — *Acta Mineralogica Petrographica* **18**, 79–86.
- MEZŐSI, J. 1970: Metasomatic phenomena in the Mátra Mountains. — *Acta Mineralogica Petrographica* **19**, 143–157.
- NORDSTROM, D. K. 1982: Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. — In: KITTRICK, J.A., FANNING, D. S. & HOSSNER, L. R. (eds): *Acid Sulfate Weathering. Soil Sciences Society of America, Special Publication* **10**, 37–56.
- NORDSTROM, D. K. & ALPERS, C. N. 1999: Geochemistry of acid mine waste. — In: PLUMLEE, G. S. & LOGSON, M. J. (eds): *The Environmental Geochemistry of Ore Deposits. A. Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology* **6A**, 133–160.
- ÓDOR, L., WANTY, R. B., HORVÁTH, I. & FÜGEDI, U. 1998: Mobilization and attenuation of metal downstream from a base-metal mining site in the Mátra Mountains, Northeastern Hungary. — *Journal of Geochemical Exploration* **65**, 47–60.
- PAPIKE, J. J., KARNER, J. M., SPILDE, M. N. & SHEARER, C. K. 2006: Terrestrial analogs of martian sulfates: Major and minor element systematics of alunite-jarosite from Goldfield, Nevada. — *American Mineralogist* **91**, 1197–1200.
- RIPMEESTER, J. A., RATCLIFFE, C. I., DUTRIZAC, D. E. & JAMBOR, J. L. 1986: Hydronium ion in the alunite-jarosite group. — *The Canadian Mineralogist* **24**, 435–447.
- ROTHSTEIN, Y. 2006: Spectroscopy of jarosite minerals, and implications for the mineralogy of Mars. — Thesis presented to the Department of Astronomy, Mount Holyoke College, 1–42.
- ROUSSEL, C., NÉEL C. & BRIL, H. 2000: Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. — *Science of the Total Environment* **263**, 209–219.
- SASAKI, K. & KONNO, H. 2000: Morphological change of jarosite groups formed from biologically and chemically oxidized Fe(III) ions. — *The Canadian Mineralogist* **38**, 45–56.
- SASAKI, K., TANAIKE, O. & KONNO, H. 1998: Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. — *The Canadian Mineralogist* **36**, 1225–1234.
- SAVAGE, K. S., TINGLE, T. N., O'DAY P. A., WAYCHUNAS, G. A. & BIRD, D. K. 2000: Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. — *Applied Geochemistry* **15**, 1219–1244.
- SCOTT, K. M. 1987: Solid solution in, and classification of gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. — *American Mineralogist* **72**, 178–187.
- SEAL, R. R. & HAMMARSTROM, J. M. 2003: Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits. — In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. & RITCHIE A. I. M. (eds): *Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, Vancouver, **31**, 11–50.
- SMITH, A. M. L., DUBBIN, W. E., WRIGHT, K., HUDSON-EDWARDS, K. A. 2006: Dissolution of lead-arsenic-jarosites at pH 2 and 20 °C: Insights from batch experiments. — *Chemical Geology* **229**, 344–361.
- STOFFREGEN, R. E. 1993: Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150–250 °C. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57/11**, 2417–2429.
- STOFFREGEN, R. E., ALPERS, C. N. & JAMBOR, J. L. 2000: Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. — In: ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. & NORDSTROM, D. K. (eds): *Sulfate Minerals — Crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **40**, 453–479.
- SZYMAŃSKI, J.T. 1985: The crystal structure of plumbojarosite $\text{Pb}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]_2$. — *The Canadian Mineralogist* **23**, 659–668.
- TAMÁS, J. & KOVÁCS, E. 2005: Vegetation pattern and heavy metal accumulation at a mine tailing at Gyöngyösorszi, Hungary. — *Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen* **60c**, 362–367.
- USEPA 1999: Short sheet: IEUBK model bioavailability model variable. Office of Solid Waste and Emergency Response Washington, DC 20460. *Elérhető*: <http://www.epa.gov/superfund/lead/products/sspbbioc.pdf>
- VARGA Gy. 1966a: A Mátra hegység fejlődéstörténetének vázlata. — *MÁFI Évi Jelentés 1964-ről*, 389–401.
- VARGA Gy. 1966b: Magyarázó a Mátra hegység földtani térképéhez, 10 000-es sorozat, Hasznos (Mátrakeresztes). — *MÁFI Budapest*.
- VARGA Gy. 1992: Kálitracit és káliumdús kőzetek a Mátrában. — *MÁFI Évi Jelentés 1990-ről*, 241–276.
- VARGA Gy., CSILLAG-TEPLÁNSZKI E. & FÉLEGYHÁZI Zs. 1975: A Mátra hegység földtana. — *MÁFI Évkönyv*, LVII.
- WARSHAW, C.M. 1956: The occurrence of jarosite in underclays. — *American Mineralogist* **41**, 288–298.
- WELCH, S. A., CHRISTY, A. G., KIRSTE, D., BEAVIS, S. G. & BEAVIS, F. 2007: Jarosite dissolution I — Trace cation flux in acid sulfate soils. — *Chemical Geology* **245**, 183–197.
- ZHU, L., LIN, C., WU, Y., LU, W., LIU, Y., MA, Y. & CHEN, A. 2007: Jarosite-related chemical processes and water ecotoxicity in simplified anaerobic microcosm wetlands. — *Environmental Geology* **53/7**, 1491–1502.