

# Andezit és riolittufa nanoórlése és a szemcsetervezés vonatkozásai

**Rácz Á.<sup>1</sup>, Kristály F.<sup>2</sup>, Márkus I.<sup>3</sup>, Mucsi G.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, adam.racz@uni-miskolc.hu*

<sup>2</sup> *tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet*

<sup>3</sup> *PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet*

<sup>4</sup> *egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet*

## Absztrakt

Az andezit és a riolittufa országunkban számos helyen bányászott nyersanyag. Az andezit főként építési célokra alkalmazott kőzet, a riolittufa mezőgazdasági és kerámia ipari alkalmazása a leggyakoribb. A Tématerületi Kiválósági Program keretein belül a Smart Minerals modul Agrominerals munkacsoport kutatása ezen két nyersanyagra koncentrált. A két kőzet a növényi természetben ásványi trágyaként hasznosítható, azonban az egyes ásványokban található tápelemek hatékonyabb hasznosulása érdekében az anyag egészen finom szemcsére történő őrlése indokolt. A kísérleteink során az andezit és riolittufa nedves keverőmalmi őrlését végeztük el és a szemcseméret, fajlagos felület, szemcsealak és ásványos összetétel változását vizsgáltuk. Jelen tanulmányban az őrlési folyamatot és az eredményeképpen kapott nano szemcseméretű anyag jellemzését mutatjuk be.

## 1 Bevezetés

---

A riolittufa egy savanyú vulkáni törmelékes kőzet, általában magas kőzetüveg és káliföldpát tartalommal. Vulkáni törmelékes kőzeteknek a vulkáni működés során a levegőbe vagy állóvízbe került, szilárd és/vagy folyékony állapotú anyagok leülepedett, majd diagenézisen átesett halmazát nevezzük [1]. Magyarországon tufakőzetek általában a kiömlési magmás kőzetek területén fordulnak elő, ásványtani összetételük is ezekhez hasonló. Mivel a kitörési anyagban nem csak a magma szétszakadt foszlányai lehetnek jelen, hanem belekerülhetnek a mellékkőzet darabjai is, sőt nem ritkán a felszínen lévő kőzetanyag is, ennek eredményeként rendkívül heterogén kőzetek, amelynek alkotói különböző eredetűek és különböző szemcseméretűek [2]. Magyarország területén a kompressziós lemeztektonikai mozgások eredményeként a miocén korban (5,3 -23,03 millió év) intenzív riolitos-, dácitos és andezites vulkanizmus volt jellemző. Három szakaszban erősödött fel a robbanásos vulkanizmushoz kötött riolittufa-szórás. Ennek eredményeképpen képződött a Tokaji Vulkanit Formáció, amely riolit, dácit és andezit piroklasztitok, tufitok, valamint láva eredetű kőzetek rétegvulkáni sorozata, melyben közbetelepülésként szürke agyagmárgás aleurit, homok és homokos mészkő jelenhet meg. Az őrlési kísérletek során használt tufa riolitos összetételű, szerkezete porózus, horzsakő tartalma és az ebben található zeolitok, valamint agyagásványok teszik alkalmassá agráripari alkalmazásra. Sűrűsége kicsi (1,1-1,8 g/cm<sup>3</sup>) és fajlagos felülete nagy, valamint szerkezete egymással kapcsolatban álló üregeket tartalmaz, amelyből adódóan erős abszorpciós képességgel rendelkezik. A riolittufa mezőgazdaságban történő alkalmazása, mint talajjavító, régóta ismert, viszont a mm-es szemcseméret tartományban alkalmazott anyagból történő elemkioldódás kisebb mértékű, mint a mikro- és nanométeres szemcseméretű anyagból.

Az andezitek szubvulkáni vagy effuzív (lávaflow) típusú intermedier ( $\text{SiO}_2$  tartalom 57-64 m/m%) magmás kőzetek, amelyek a szubdukcióhoz kapcsolódó szigetív és aktív kontinentális perem magmás tevékenységének jellemző termékei. Európában az egyik legjelentősebb és legkiterjedtebb andezites vonulat a Kárpátok fiatal neogén vulkanizmusa adta kőzettömeg, ezért igen gyakran bányászott nyersanyag a régióban. Az andeziteket változó arányban kőzetüveg (alapanyag) és néhány kőzetalkotó ásvány építi fel, üde és eredeti összetételüket tekintve. A fő kőzetalkotó ásványok a plagioklász csoport ásványai, elsősorban albit és anortit szilárd keveréke, amely mellett ritkábban alkáliföldpátek is megjelennek. Kisebb arányú kőzetalkotóként az amfibolok, piroxének és csillámok jelennek meg. A fő kőzetalkotón kívül, a bontási és átalakulási reakciók eredményeként változatos másodlagos ásványtársulások alakulhatnak ki, amelyek gyakran a kőzetminőséget is jelentősen gyengítő fokú elváltozások. A Magyarországon bányászott andezitből szinte kizárólag csak zúzottkővet állítanak elő. Az aprítási- és osztályozási tevékenység során jelentős mennyiségű 0-4 mm-es szemcseméretű anyag keletkezik, amely felhasználhatósága igen korlátozott az építőipar által, így szinte minden bányüzem részére kihívást jelent ezen anyag értékesítése jelenlegi formájában. A keletkezett 0/4 mm anyag szemcseméretét hagyományos őrlési eljárásokkal (golyósmalom, gyűrűsmalom) 100  $\mu\text{m}$  alá csökkenthetjük, majd keverőmalmok segítségével érhetjük a kívánt nano szemcseméret-tartományt.

A keverőmalom az őrlőtestes malmok csoportjába tartozó nagy energiasűrűségű őrlőberendezés, mely a szubmikronos ( $x_{80} < 5 \mu\text{m}$ ) és nano őrlés ( $x_{80} < 500 \text{ nm}$ ) területén alkalmazható. Az iparban elsősorban nedves üzemben alkalmazzák [3,6], ugyanakkor a száraz üzemű kialakítások is terjedőben vannak az utóbbi évtizedben [4, 5, 7]. Őrléstechnikai szempontból a keverőmalom fontos előrelépés, hiszen az őrlőtestek mozgásba hozását itt nem a malomtest forgatásával vagy rezgetésével érjük el, hanem az őrlőtérben elhelyezett rotor forgatásával, ami egyúttal nedves őrlés esetén turbulens áramlást alakít ki a malomtérben, ezáltal biztosítva az őrlőtestek nagyszámú ütközését. A rotor kerületi sebességének széles tartományban való változtatásával (2-20 m/s) lehetőségünk van a nagy őrlési finomság által igényelt kisméretű őrlőtestek alkalmazására, akár egészen a néhány 100  $\mu\text{m}$ -es méretig.

Jelen tanulmányban riolittufa és andezit nedves keverőmalmi őrlését és az előállított nanoméretű szemcsék jellemzését mutatjuk be.

## 2 Anyagok és vizsgálati módszerek

A kísérletek során használt andezit minta a Colas Északkő Kft. Nógrádkövesdi, a riolittufa a Bodrogkeresztúri bányüzeméből származik. A keverőmalmi őrlést megelőzően a minták Retsch bolygómalomban 106  $\mu\text{m}$  alá lettek őrlve, hogy a feladáshoz szükséges megfelelő szemcseméretű mintát nyerjünk. A keverőmalmi őrlés feladásaként alkalmazott minta nevezetes szemcseméreteit és a számított fajlagos felület értékét az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat: Bolygómalomban őrlött minták nevezetes szemcseméretei és számított fajlagos felülete

Minta neve	$x_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{80}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	SSA ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
andezit	66,35	47,57	23,23	1,5	4879
riolittufa	24,67	17,47	4,61	0,26	33734

A nedves keverőmalmi őrlést Netzsch MiniCer (Netzsch GmbH, Németország) típusú, zárt körfolyamatos üzemű keverőmalomban végeztük. Az őrlőkamra bélése és a keverő rotor ZrO-ból (cirkónia) készültek. A kísérletek során a rotor kerületi csúcsebessége 9,3 m/s volt. Az őrlőkör és a malom teljes térfogata 665 ml. Az őrlés során 0,8-1

mm méretű ittrium-stabilizált cirkónium-oxid anyagú őrlőtesteket használtunk 70 v/v% malom őrlőtest töltési fokkal. A mintavételezés 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 és 120 perc őrlési idő után történt. A szuszpenzió koncentráció 0,2 m/m% volt. A szuszpenzió mintákat a cső kiáramlásából vettük, ahol a szuszpenzió visszatért a keverőedénybe. A szivattyú térfogatárama  $2,5 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s volt.

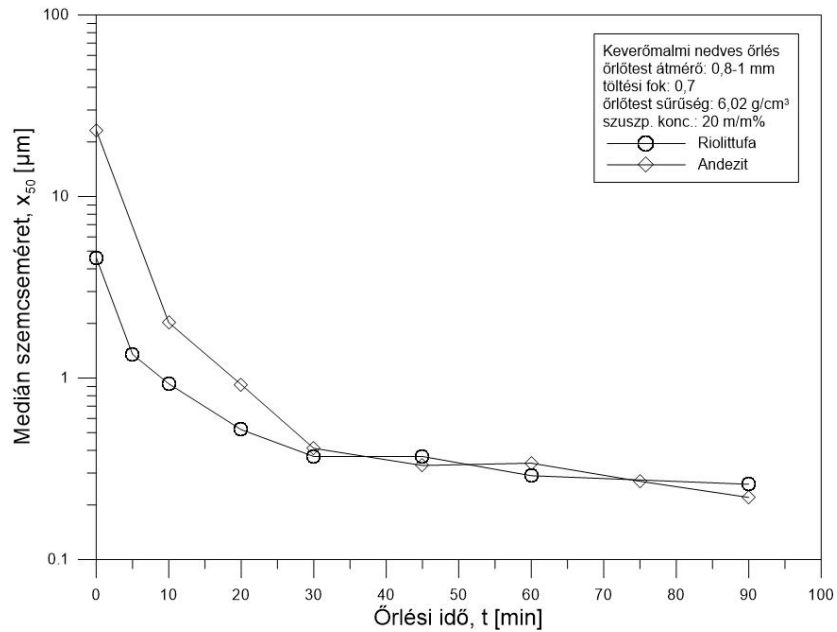
Az őrlmények szemcseméret-eloszlását és számított fajlagos felületét Horiba LA-950V2 típusú lézeres szemcseméret-analizátorral (LPSA) határoztuk meg, nedves, keringetési üzemmódban, legalább 1 perc ultrahangfürdőt követően. A szemcseméret-eloszlás meghatározásához a Mie módszert alkalmaztuk. A feladás és őrlemény szemcséinek morfológiáját Phenom ProX pásztázó elektronmikroszkóppal (20 kV, csökkentett vákuum üzemmód, LaB<sub>6</sub> katód) készült visszaszórt elektron (BSE) képeken elemeztük.

Az ásványtani összetételt Bruker D8 Discover XRD por-diffraktométerrel (Cu-K $\alpha$  sugárzás, 40 kV, 40 mA) határoztuk meg Bragg-Brentano geometriában. A mintákat 2-70 ° (2 $\theta$ ) tartományban rögzítettük, 0,007 ° (2 $\theta$ ) lépésekkel, 42 másodperc gyűjtési idővel, Lynx-Eye XE-T energia diszperzív detektorral (2 ° ablaknyitás). A fázisazonosítást a Search/Match (többszörös iteráció) segítségével készítettük az ICDD PDF4-en (2021). A kvantitatív értékelést Rietveld-finomítással végeztük a TOPAS4 szoftverben, FPM-alapú instrumentális konvolúcióval (SRM 640d Si felhasználásával), kristályszerkezeti adatokat az AMCSD adatbázisból véve.

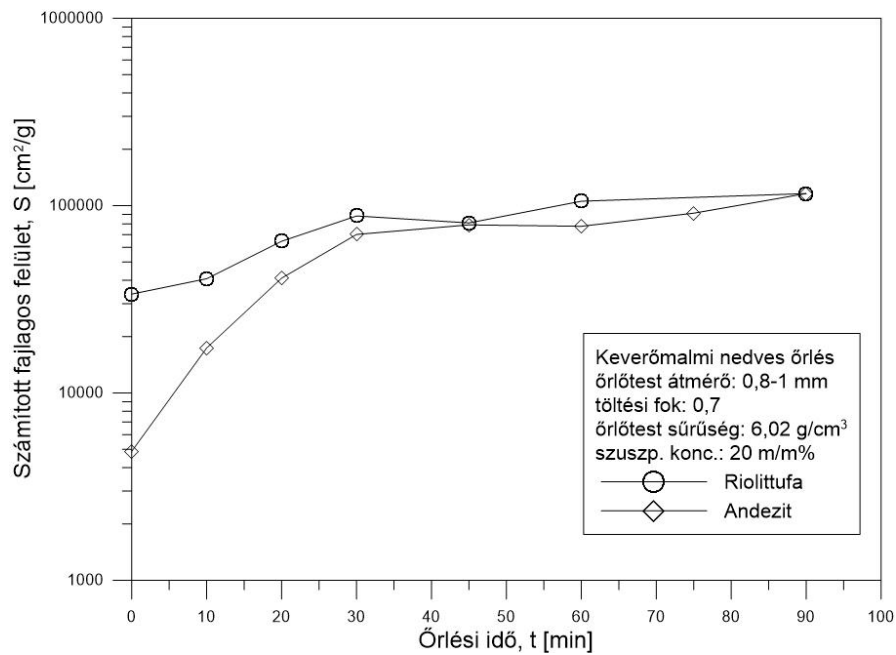
### 3 Eredmények

---

Az őrlés eredményeképpen különböző őrlési időkből kapott minták LPSA módszerrel vizsgált szemcseméret-eloszlásából meghatározott medián ( $x_{50}$ ) szemcseméret változását az őrlési idővel az 1. ábra mutatja be. Az őrlés kezdeti szakaszán mindkét anyag esetén a medián szemcseméret szignifikánsan csökken az őrlési idővel, majd a csökkenés mértéke fokozatosan lassul. A két anyag jelentősen eltérő kiindulási medián szemcsemérettel rendelkezett, az andezit 23,2  $\mu$ m, a riolittufa 4,6  $\mu$ m-es értékkel. Az andezit esetében 10 perc őrlési idő után a medián 2,02  $\mu$ m-re csökken, majd a 30 perces őrlési ideig intenzíven csökken tovább a szemcseméret 410 nm-ig, ezt követően a szemcseméret csökkenés mértéke jelentősen lelassul, de az őrlés végéig a szemcseméret csökkenés folytonos és a 90 perces őrlési idővel 220 nm-es értéket kaptunk. A riolittufa esetén a 10-30 perces őrlési ideig intenzív szemcseméret csökkenés figyelhető meg, 30 percnél 370 nm, majd 90 perc őrlés után 260 nm-t kaptunk. Ha összehasonlítjuk a két anyagot, akkor azt láthatjuk, hogy habár az andezit jóval nagyobb kiindulási szemcsemérettel rendelkezett, mint a riolittufa, mégis a 90 perces őrlési idő után némileg alacsonyabb medián szemcseméretet eredményezett. A riolittufa könnyebben aprózódott az előaprítás során, amit a jelentősen alacsonyabb feladási szemcseméret mutat, ugyanakkor a keverőmalmi őrlés során a szemcseméret csökkenés mértéke sokkal kisebb volt, mint az andezit esetén. Ezt alátámasztandó, kiszámítható az aprítási fok a két anyag esetén a különböző őrlési időknél, aminek az eredményeképpen 30 perc után az andezit esetében 56,5, míg a riolittufa esetén csak 12,4-es értéket kapunk. 90 perc után ezek az értékek andezit esetén 105,4, riolittufa esetén pedig csak 17,7. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy jelen vizsgálati körülmények mellett, ebben a szemcseméret tartományban a vizsgált andezit sokkal könnyebben aprózódott, mint a riolittufa. Ugyanakkor mindkét anyag esetén elértük a szemcsetervezés során kitűzött 500 nm alatti medián szemcseméretet, ami a későbbi növényi termesztésben való ásványi trágyaként való alkalmazás szempontjából bírt jelentőséggel.



1. ábra. Riolittufa és andezit medián szemcseméretének változása az idő függvényében a keverőalmi őrlés során

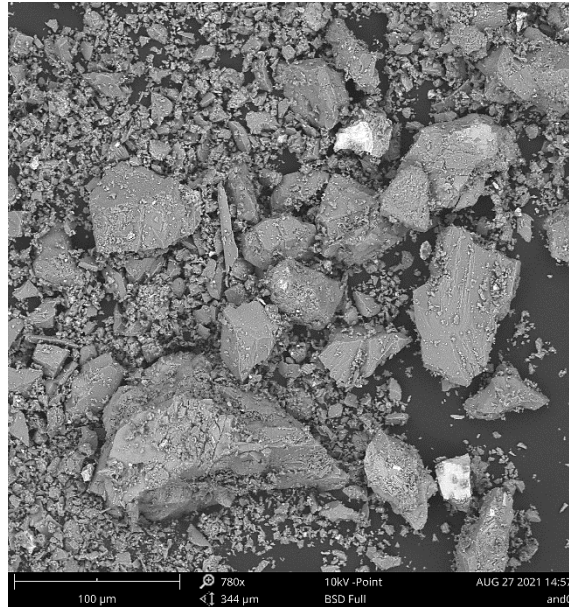


2. ábra. Riolittufa és andezit számított fajlagos felületének változása az idő függvényében a keverőalmi őrlés során

Az LPSA mérésekből számított fajlagos felület értékének változását az őrlési idő függvényében a 2. ábra mutatja. A riolittufa esetén a fajlagos felület a kiindulási 33734 cm<sup>2</sup>/g értékről folyamatos és egyenletes növekedéssel 115959 cm<sup>2</sup>/g-ra emelkedett a 90 perces őrlés végére. Az andezit estében a kiindulási 4879 cm<sup>2</sup>/g értékről drasztikusan emelkedik a fajlagos felület a 30 perces őrlésig, majd kismértékű, de folyamatos növekedéssel

115950 cm<sup>2</sup>/g értéket vesz fel a 90 perces őrlés végén, ami szinte megegyezik a riolittufa 90 perces őrlési eredményével.

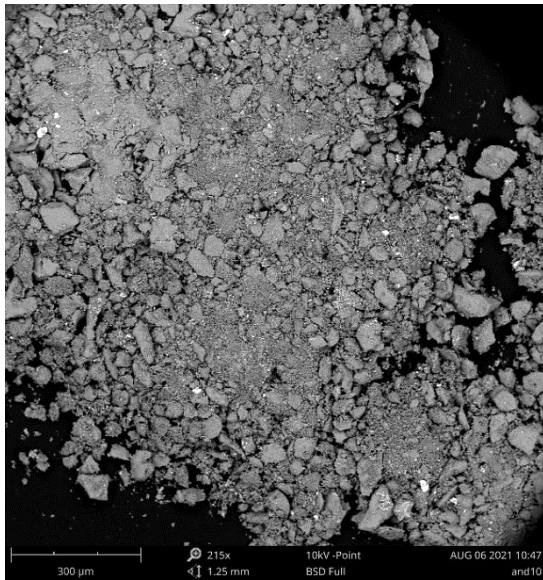
Az őrlés során végbemenő szemcseméret és alak változást SEM megfigyelésekkel is nyomon követtük, először az andezit esetében, mivel ez speciális preparátum készítést és viszonylag hosszú vizsgálati időt igénylő eljárás a nanoőrlemények esetében. A kísérlethez bolygómalomban 106 μm alá őrlött andezit mintát használtunk, amelynek a kiindulási szemcseméret eloszlása széles tartományban esik. A SEM megfigyelések alapján a szemcseméret 100 mikrométertől 1 mikrométerig terjed, kisebb arányban szubmikronos szemcsékkel (3. ábra), egybevágóan a szemcseméret analízissel.



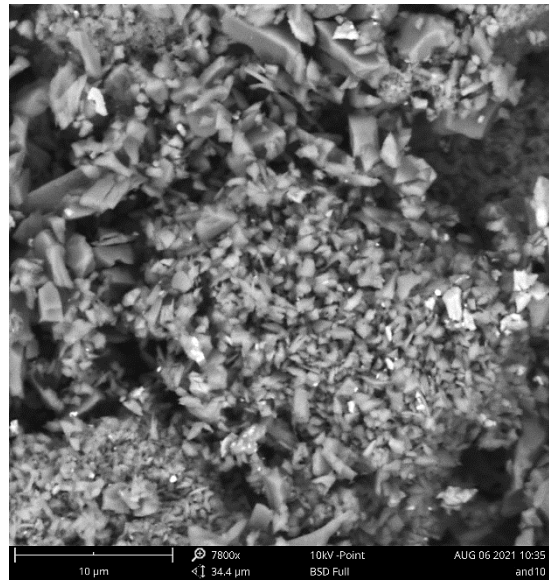
3. ábra. Az andezit őrlési sor feladási mintája, a bolygómalomban végzett előőrlés során keletkező finomszemcsés frakció a durvaszemcsék között

A durvább méretű frakció a plagioklászok és a kvarc szemcséi, míg a kisebbek a mállásnak indult földpátok, piroxének és filloszilikátok lemorzsolódott frakciója.

A 10 perces őrlés után az anyag ásványtani összetétel szerinti frakciókra oszlik (4. ábra), a szemcsék mérete egyértelműen csökken. A durva, több száz mikrométeresnek látszó frakció tulajdonképpen az agyagásványok (szmektitiek) által összetapadó földpáthalmazok. A frakciók külön ásványtani vizsgálata nem indokolt. A nagyobb nagyítású képeken jól kivehető, hogy az egyedi szemcsék jelentős része 1 mikrométer alatt van, így a méreteloszlási görbéken is valószínűleg az agyagásványok okozta összetapadás hozza létre az 5 és 10 mikrométer közötti frakciót. A gyors aprózódás a földpátok több irányú kitűnő hasadásának köszönhető, amely a szemcsék alakját is meghatározza: lemezes vagy pálcikaszerű alak a leggyakoribb. A nagyobb átlagrendszámú (fehér) szemcsék, az ilmenit és a titanomagnetit szemcséi, és a preparátum készítésénél keletkező alakzatok, valamint az összetapadás jelentősebb mértéke már a szemcsék felületi energiájának a növekedésére utal. Az aprózódás mellett mechanikai aktiváció is történik.



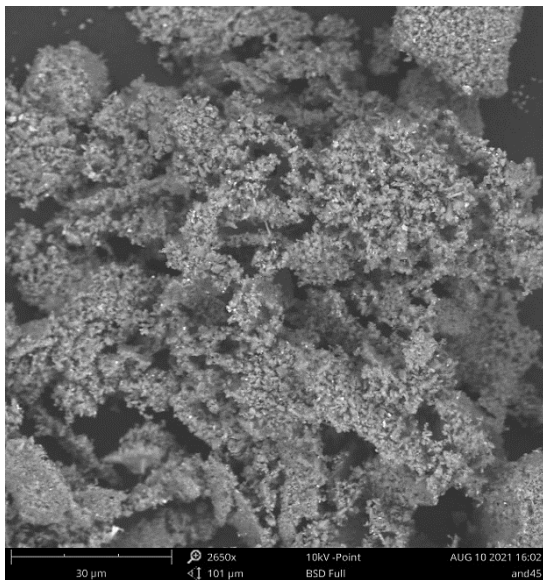
a



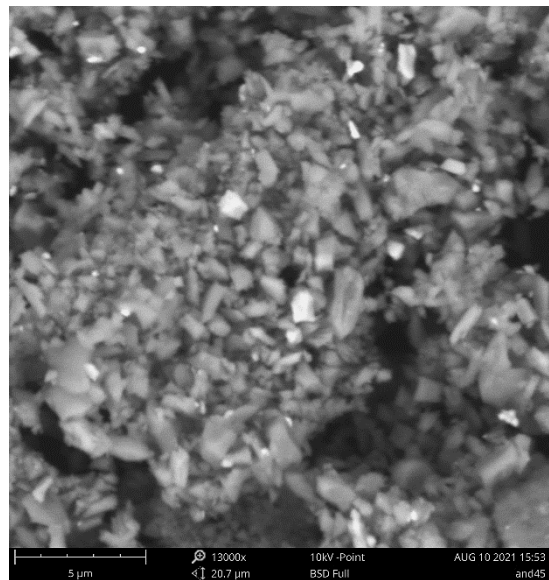
b

4. ábra. A 10 percig őrölt andezit minta SEM vizsgálata, a- összetapadó alakzatok halmaza, b- szubmikronos mechanikailag aktivált anyagból felépülő gömbszerű porózus aggregátumok

A 45 percig őrölt minta esetében (5. ábra) az egyedi szemcsék mérete jelentős hányadban 1 mikrométer alatt van, az aggregátumok színe jelzi, hogy a Fe-tartalmú ásványok amorfizálódtak és sokkal nagyobb a minta homogenitása, mint az előző esetekben. A vizsgálat során észlelt frakciók a preparátum készítése során keletkeznek és döntően a szemcsék felületi aktiválásának az eredményét jelzik. Ez a jelenség magyarázza a létrejövő aggregátumokat is, amelyek üreges-szivacszerű alakzatok.



a

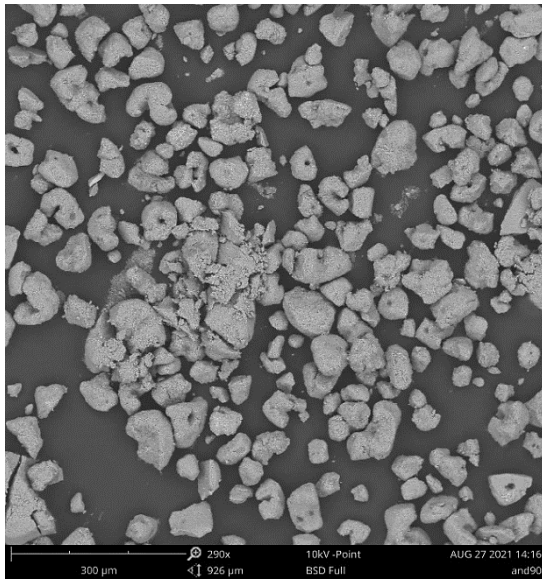


b

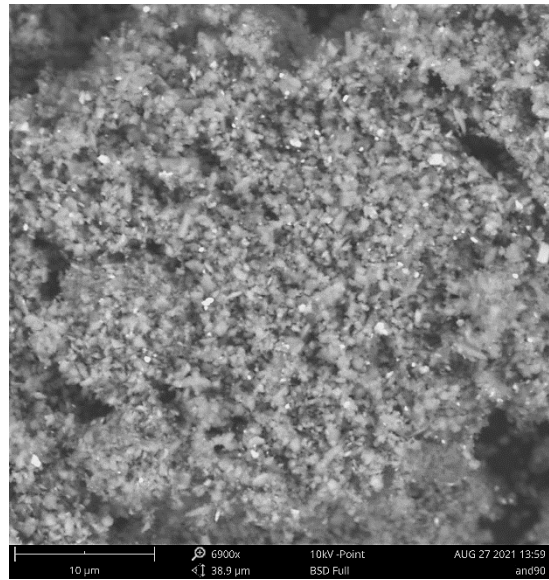
5. ábra A 45 percig őrölt andezit minta SEM vizsgálata, a- alakzatba rendeződő szemcsék, b-nanoszemcsés mátrixba ágyazott földpát szemcsék



A 90 percig őrölt minta esetében a preparátum készítésénél keletkező alakzatok már gömbszerűek (6. ábra), közepükön egy szimmetrikus zsugorodási hézaggal. Ez az elrendződés az egyedi szemcsék nagyfokú lekerekítettségéből és az erős mechanikai aktivációból származik, egy teljesen homogén és döntően 500 nm-nél kisebb egyedi szemcsékből álló anyag alakult ki.

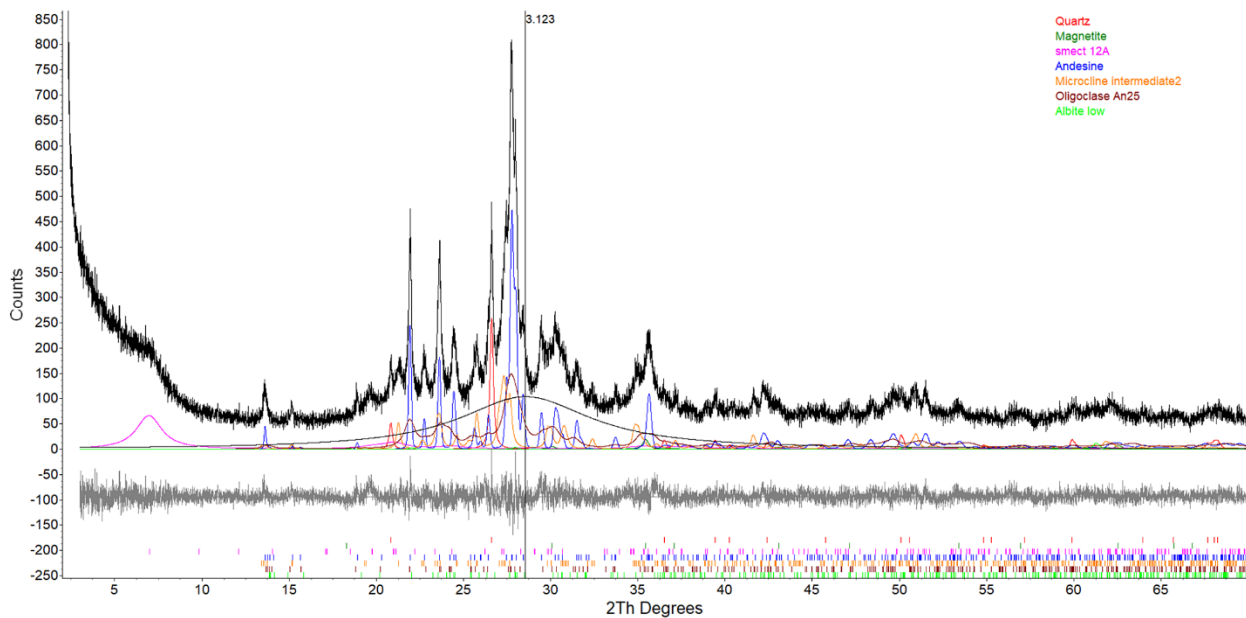


a



b

6. ábra A 90 percig őrölt andezit minta SEM vizsgálata a-alakzatba rendeződő szemcsék, b-mikronos szemcsék porózus nanoszemcsés halmazban



7. ábra A 90 percig őrölt andezit Rietveld illesztéssel modellezett felvétele (fekete-mért görbe, szürke-különbség görbe)

Az XRD vizsgálatok során az amorf frakció folyamatos növekedését tapasztaltuk mindkét kőzet esetében (9. ábra), ami jelzi, hogy az aprózódás során nemcsak a kristallit méretek csökkenése, de a kristályrács roncsolódása is végbemegy, feltehetőleg a szemcsék felületén, és a lemorzsolódó nanoszemcsékben is. Az őrlésre feladott anyagban egy kevésbé rendezett szemektit frakciót látunk 15Å-nél, ami 10 perc őrlés után rendezettebbé válik – a nedves őrlés során vizet vesz fel.

Ez a folyamat 30 perc őrlésnél visszafordul, beindul a kristallitok roncsolódása, ami egy 12Å-nél széles púpot produkáló, kisebb hidrárburokkal rendelkező és az őrlés során kioldódó Ca-val valószínűleg kationcsere reakciót végrehajtó szemektitnek a maradványa. A Rietveld illesztéssel (7. ábra) kimutatható, hogy a földpátok döntően nanokristályos, 40-60 nm közötti tartományba eső formában vannak jelen, míg egyéb ásványok amorfizálódnak. Az amorf hányad viszont nem fejlődik túlzott mértékben, így a kristallitméretek csökkenése a szemcsén belüli diszlokáció sűrűség növekedésével történik. Egyes ásványoknak a primer kristallitmérete is rendkívül kicsi (2. táblázat), a magnetit és ilmenit általában ikresedve kristályosodik, vagy a kémiai helyettesítések nanotartományú doméneket hoznak létre, így a nagyobb szemcsék is tulajdonképpen nanokristályosak.

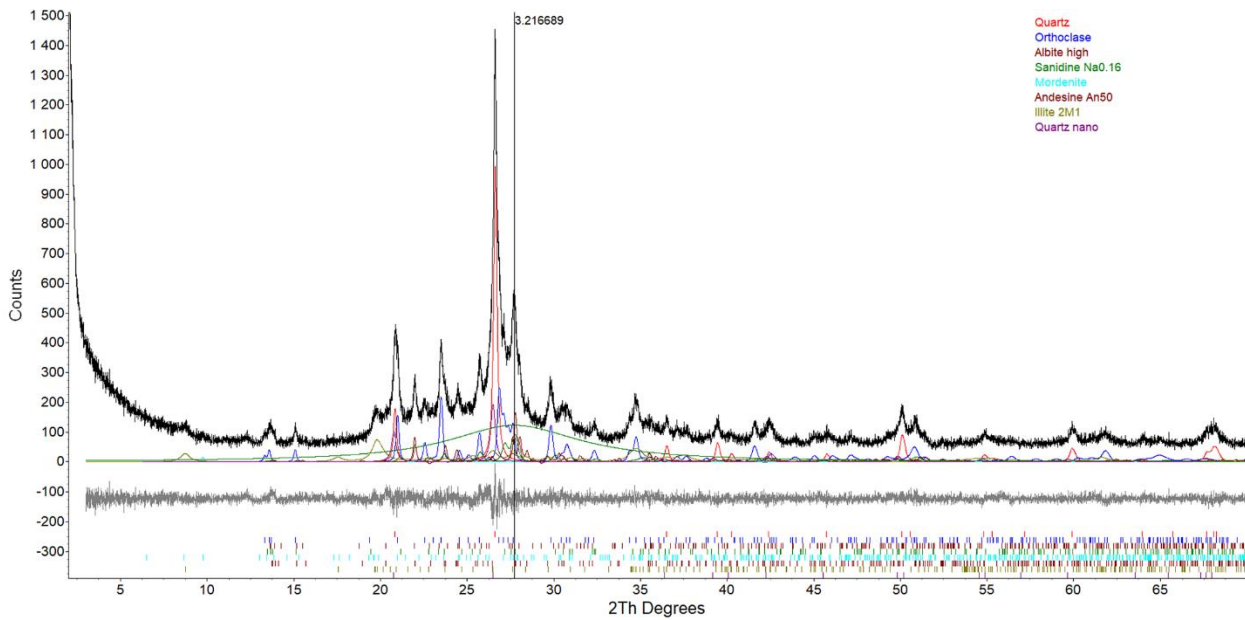
2. táblázat Az andezit ásványainak kristallitméret csökkenése a kiindulási mintához képest az őrlés során (nanométerben megadva)

	<i>Kvarc</i>	<i>magnetit</i>	<i>szmektit</i>	<i>andezin An40</i>	<i>andezin An50</i>	<i>mikroclin</i>	<i>oligoklász</i>	<i>albit</i>	<i>diopszid</i>	<i>goethit</i>	<i>ilmenit</i>	<i>dolomit</i>
<b>feladás</b>	170 ±38	20 ±5	4 ±1	213 ±47	1636 ±364	84 ±19	52 ±12		77 ±18	114 ±26	32 ±8	399 ±89
<b>őrölt</b>	40 ±9	20 ±5	4 ±1	248 ±55		34 ±8	10 ±3	28 ±7				

A szemektit, mint agyagásvány jellemzően nanokristályos, mintegy átmenti fázis a kristályos és amorf szerkezetek között. A kvarc, mikroclin és oligoklász a kihülés során hidrotermásan képződött fázisok, ezért sokkal kisebb a kristallitméretük, mint a fő kőzetalkotó andezinnek. A legnagyobb méret a magas Ca-tartalmú andezinre jellemző, a magmából ez kristályosodik elsőnek, és bár primer kristályai több milliméteresek, az ikresedés és Na-Ca rendeződés miatt tulajdonképpen sokkal kisebb ikerlemezekből épül fel [8]. A legjelentősebb átalakulást a kisebb mennyiségű ásványok (diopszid, goethit, ilmenit és dolomit) szenvedik el, ezek kristályos frakciója a kimutatási határ alá csökken az őrlés végére. A Ca-gazdagabb andezin An50 az elemi cella paraméterek szerint nem mutatható ki a Rietveld illesztésben, és mivel az andezin An40 mennyisége nem csökken számottevően (9. ábra), és a kristallit mérete is nagyobbak adódik (1. táblázat), így egyértelmű, hogy az őrlés során bekövetkezett rácstorzulás eredményét látjuk, bár azt, hogy a Ca-tartalom közben csökkent-e, nem lehet kimutatni.

A riolituffa esetében is jól kimutatható az amorf anyag keletkezése (8. ábra) és a nanokristályossá redukált ásványok. Ebben az esetben csak a mordenit amorfizálódott teljesen az őrlés során, a többi alkotó főleg kristallitméret csökkenésen esett át.





8. ábra A 90 percig őrölt riolittufa Rietveld illesztéssel modellezett felvétele (fekete-mért görbe, szürke-különség görbe)

A földpátok nagyobb mértékben amorfizálódtak és a kvarc kristallitmérete is jelentősen csökkent, ami annak tulajdonítható, hogy a magasabb kvarc arány erősebb koptatást vált ki a földpát szemcséken és közben aprózódik, roncsolódik. A 3. táblázat a riolittufa ásványainak kristallitméret csökkenését szemlélteti, amelyek közül legnagyobb változás az andezin és a kvarc esetében tapasztalható. Az andezin primer mérete is jelentősen nagyobb, mint az egyéb ásványoké, mivel az előkristályosodásból származó fenokristályokként jelenik meg. Bár jelentős részben a kvarc is a kiömlés előtt kristályosodott, a levegőn dermedés, gyors kihűlés egyrészt kisebb méretű kristályokat, másrészt a meglévő kristályok roncsolódását eredményezte a zsugorodás során (4,08 v/v%, 573,5 °C alatt). A többi földpát primer kis mérete a gyors kristályosodás és kihűlés, illetve a hidrotermás átalakulás során végbemenő folyamatok hatása. A nanoméretű kvarc is a gyors kihűléshez, vagy a kőzetüveg hidrotermás kristályosodásához kapcsolódik.

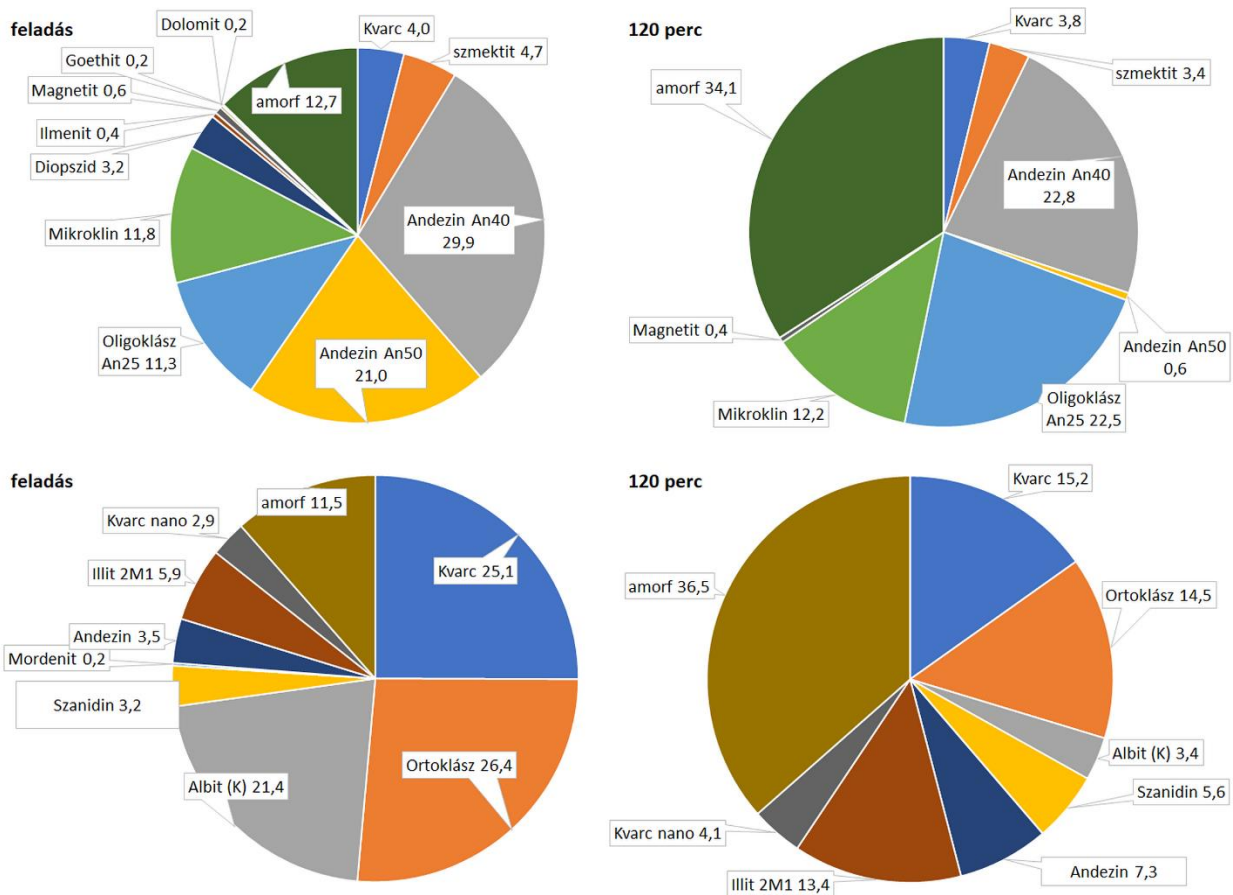
3. táblázat A riolittufa ásványainak kristallitméret csökkenése a kiindulási mintához képest az őrlés során (nanométerben megadva)

	<i>Kvarc</i>	<i>Ortoklás z</i>	<i>Albit</i>	<i>Szanidin</i>	<i>Mordenit</i>	<i>Andezin</i>	<i>illit</i>	<i>Kvarc nano</i>
<b>feladás</b>	308 ±68	126 ± 28	189 ±42	37 ±8	76 ±17	1465 ±326	10 ±5	156 ±35
<b>őrölt</b>	49 ±11	66 ±11	52 ±12	37 ±8		52 ±12	10 ±5	26 ±6

Az amorf púp helyzete, alakja és típusa (egy vagy több maximum) tükrözi az anyag összetételét, így kijelenthető, hogy az őrlés során a kémiai összetétele változik az eredetihez képest. A fejlődő amorf anyag típusa mindkét esetben a nanokristályosból amorfba átmenő földpátok jellegét mutatja, az amorf púp helyéből ítélve. Az

andezitnél 3,1482 Å-ról 3,1237 Å -re, míg a riolitufa esetében 4,0667 Å-ról 3,2168 Å-re módosul. Az andezit esetében egy Na-ban gazdag aluminium-szilikát kőzetüveg a természetes amorf frakció, míg a riolitnál kovában gazdag, ahogy azt összehasonlító adatok [9] és kísérletek [10] alapján megállapíthatjuk.

A mennyiségi számolásokban jól kimutatható a földpátok mennyiségének csökkenése és az amorf hányad növekedése (9. ábra).



9. ábra Az andezit (felső diagramm pár) és riolit (alsó diagramm pár) őrlési sor kristályos és amorf arányának változása az őrlés végén

Az andezit esetében a két intermedier plagioklász közül a magasabb Ca-arányú amorfizálódik, amely a priméren, a kőzetben kifejlődve is kisebb kristálmérettel magyarázható. Az oligoklász növekvő aránya viszont nem képződést jelent, hanem az intenzív igénybevétel következtében történő rácstorzulást, amelynek következtében már kevésbé különíthető el az andezin roncsolt kristallitjaitól. A mikroklín a legkevésbé amorfizálódik, inkább a kristallitmérete csökken jelentősen, amelyre a plagioklászokban való zárványszerű kifejlődése lehet a magyarázat, amely megvédi az amorfizációtól.

A riolitufa összetételében az andezin és illit esetében észleljük az őrlés során növekvő mennyiséget. A földpát esetében itt is rácstorzulásról van szó, így a K-tartalmú albit és roncsolt frakciójának csúcsai részben átfednek az andezin és szanidin csúcsaival, amitől azok mennyisége nagyobbak adódik. Az illit esetében az amorf anyag képződése lehet az ok, mivel az illit legnagyobb intenzitású, (003) csúcsa épp az amorf púppal fed át.

## 4 Összefoglalás

---

A tanulmányban andezit és riolittufa keverőmalmi nedves örlésével, és a termék szemcsék jellemzésével foglalkoztunk. A kísérleti eredmények bizonyították, hogy a keverőmalmi nedves örlési technológia alkalmas andezit és riolittufa esetén is <500 nm-es örlemények előállítására. Megállapítottuk, hogy a szubmikronos és nano szemcseméret tartományban a vizsgált andezit könnyebben aprózódik, mint a riolittufa, azonos örlési idő mellett jóval nagyobb aprítási fok érhető el az andezittel. Az XRD vizsgálatok rámutattak, hogy a keverőmalmi nedves örlés hatására az andezit és riolittufa esetén is jelentős szerkezeti változások mennek végbe az anyagban, elsődlegesen nő az amorf tartalom. A mechanikai igénybevételek hatására a kristályokban rácstorzulások alakulnak ki, ami a nanoszemcsés örlemény amorfizációjához vezet.

Az örléssel feldolgozott kőzetek egyik alkalmazási területe az ásványi trágyák előállítása [11], bár olyan kisértékű nyersanyagokra, mint andezit és riolittufa kevésbé alkalmazzák, de kialakulóban van a felhasználásuk [12] [13]. Saját kísérleteinkben kimutattuk, hogy jelentősen növelhető haszonnövények makro- és mikrotápelem felvétele [14], amelyet potenciálisan [15] agrobányászati céllal [16], tápelemkinyerésre is alkalmazni lehet.

A mezőgazdasági célú felhasználáson kívül cementpótló és helyettesítő, puzzolános adalékként is felhasználatók ezen kőzetek örleményei, és ilyen esetekben is a nanokristályos, sűrű felületi roncsolású szemcsék növelik az aktivitásukat [17] [18].

## 5 Köszönetnyilvánítás

---

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

## 6 Irodalomjegyzék

---

- [1] Pápay, László, Kristálytan, ásvány-, kőzettan, Szegedi Egyetemi Kiadó, 418 p, (2006)
- [2] Harangi, Szabolcs., Szakmány, György. Józsas Sándor, Lukács, Réka, Sági, Tamás. Magmás kőzetek és folyamatok - gyakorlati ismeretek magmás kőzetek vizsgálatához, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 583 p, (2003)
- [3] Faitli, József; Bohács, Katalin; Mucsi, Gábor, Online rheological monitoring of stirred media milling, POWDER TECHNOLOGY 308 pp. 20-29., 10 p. (2017)
- [4] Rácz, Á; Csóke, B, Application of the product related stress model for product dispersity control in dry stirred media milling, INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL PROCESSING 157 pp. 28-35, 8 p. (2016)
- [5] Rácz, Ádám; Tamás, László, Development of a laboratory scale continuous dry stirred media mill, ÉPÍTŐANYAG: JOURNAL OF SILICATE BASED AND COMPOSITE MATERIALS 71: 3 pp. 92-96, 5 p. (2019)
- [6] Á, Rácz; K, Bohács; F, Kristály; É, Gregus; G, Mucsi, Comparison of Wet and Dry Stirred Media Milling from Energetic and Mechanochemical Point of View, In: Svetlana, Plieva (szerk.) Abstract of the XXIX International

Mineral Processing Congress (IMPC 2018), Moscow, Oroszország: "Ore and Metals" Publishing house (2018) pp. 454-463. Paper: 577, 10 p

[7] Mucsi, Gábor; Rácz, Ádám, Grinding kinetics of red grape seed residue in stirred media mill, *ADVANCED POWDER TECHNOLOGY* 28: 10 pp. 2564-2571, 8 p. (2017)

[8] White, L.F., Kizovski, T.V., Tait, K.T., Langelier, B., Gordon, L.M., Harlov, D. and Norberg, N., 2018. Nanoscale chemical characterisation of phase separation, solid state transformation, and recrystallization in feldspar and maskelynite using atom probe tomography. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(10), pp.1-13.

[9] Piatak, N.M., Parsons, M.B. and Seal II, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57, pp.236-266.

[10] Kristály, F. and Török, B., 2020. The role of SiO<sub>2</sub> and silica-rich amorphous materials in understanding the origin of uncommon archeological finds. *Materials and Manufacturing Processes*, 35(13), pp.1410-1419.

[11] van Straaten, P., 2002. Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa. *ICRAF, Nairobi, Kenya*, 338pp.

[12] Dalmora, A.C., Ramos, C.G., Oliveira, M.L.S., Oliveira, L.F.S., Schneider, I.A.H. and Kautzmann, R.M., 2020. Application of andesite rock as a clean source of fertilizer for eucalyptus crop: Evidence of sustainability. *Journal of Cleaner Production*, 256, p.120432.

[13] Swoboda, P., Döring, T.F. and Hamer, M., 2022. Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. *Science of The Total Environment*, 807, p.150976.

[14] Kristály F, Sipeki L, Márkus I R, Tompa R, Rácz Á, Mucsi G (2022): Fitoextrakció, mint kálium, nitrát és egyéb alapnutriens trágya forrása? XVIII Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös *in press*

[15] Kristály, Ferenc (2022) *Agrobányászat és fitoreaktor, avagy gyártható-e „műtrágya” kőzetekből?* In: Calce et malleo – Mésszel és kalapáccsal. Research Centre for Astronomy and Earth Sciences, Budapest, pp. 83-86.

[16] van der Ent A, Echevarria G, Baker AJ, Morel JL. (2021): Agromining: Farming for Metals Extracting Unconventional Resources Using Plants Preface: Extracting Unconventional Resources Using Plants. *Mineral resources review*, Springer Nature Switzerland, 489 p

[17] Davraz, M., Ceylan, H., Topçu, İ.B. and Uygunoğlu, T., 2018. Pozzolanic effect of andesite waste powder on mechanical properties of high strength concrete. *Construction and Building Materials*, 165, pp.494-503.

[18] Baki, V.A., Nayır, S., Erdoğan, Ş. and Ustabaş, İ., 2020. Determination of the pozzolanic activities of trachyte and rhyolite and comparison of the test methods implemented. *International Journal of Civil Engineering*, 18(9), pp.1053-1066.