

CriticEI

MONOGRÁFIA SOROZAT 1.



Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok I.



Miskolci Egyetem

CriticEl

Monográfia sorozat 1.

Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok I.

Miskolc, 2013

CriticEl
Monográfia sorozat 1.

Sorozat szerkesztő: Földessy János

Startégiai fontosságú ásványi nyersanyagok I.

Szerkesztette: Less György

Szerzők: Földessy János, Fekete Szandra, Hartai Éva, Horváth Attila, Horváth Réka,
Mádai Ferenc, Németh Norbert, Szakáll Sándor, Zajzon Norbert, Molnár József,
Tompá Richárd, Dobos Tímea, Hajdú István

A monográfia a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 jelű projekt részeként,
a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Fenntartható Természeti Erőforrás
Gazdálkodás Kiválósági Központ tevékenységének részeként
az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



A kötet a Magyar Bányászati és Földtani Hivatal együttműködésével készült.

Kiadó: Milagrossa Kft. - Miskolc
E-mail: info@milagrossa.hu
A kiadásért felelős: Körtvélyesi Erzsébet
Készült: 2013-ban

© Minden jog fenntartva!

A kiadó írásbeli engedélye nélkül tilos e kiadványt részben, vagy egészben sokszorozítani,
vagy más módon rögzíteni és hasznosítani.

ISSN: 2064-3195 ISBN: 978-963-08-7564-6

Stratégiai nyersanyagaink alap kutatása – pillantás a jövőnkbe

Kontinensünk fejlődését, civilizációinak egymást követő sorát ásványi nyersanyagok kitermelésének lehetőségei, feldolgozási technológiáik egymást követő kialakítása alapozta meg. A legrégebbi ismert anyagkitermelés és -felhasználás – a korai kőkorszak – 2,5 millió évvel ezelőtti kezdetei teremtték meg az eszközhasználat és -megmunkálás fejlődésének útját napjaink elektronikus, sugárhajtásos, térhatású, részben már virtuális világáig. A megtett úton nyersanyagok sorát találtuk meg, vettük igénybe, majd hagytuk el. A kőeszközök értéküket veszítették, amint kiderült, hogy a fémek nagyobb szilárdságúak, könnyebben megmunkálhatóak. A kő az aranynál is értékesebb volt mindaddig, amíg az élelmiszertartósítás egyéb módszereit ki nem fejlesztették. A fémek általános keresettsége, cserélhetősége vezetett pénzrendszerünk és pénzeszközaink kifejlődéséhez, a hadászat mellett különféle termelő gépek tervezéséhez és megépítéséhez. A gépek, és a gyártáson alapuló áruterelés, szállítás ébresztette fel a fosszilis energiahordozók kitermelése iránti igényt. Ezek megismerése vezetett át a nagy előnyöket ígérő és mérhetetlen veszélyekkel fenyegető nukleáris korszakba. Ennek további fejlesztései nyitották meg a Naprendszer az ember építette űreszközök előtt. Eközben és emiatt szédületes ívű pályára emelkedett a távközlés és informatika, mely új, korábban alig használt, máig kevésbé ismert földi anyagok felkutatását, kinyerését, feldolgozását teszi szükségessé. Ha nem találjuk meg, és nem használjuk fel ezeket, néhány évtized alatt végzetesen elszakadunk a világ fejlődésének átlagos ütemétől.

Az Európai Unió alapjai is stratégiai ásványi nyersanyagok és ebből származó termékek – szén és acél – földrész léptékű gazdálkodását összehangoló szervezetre, az 1951-ben létrejött Európai Szén- és Acél Közösségre (Montánunióra) épültek. A kontinens ipara és mezőgazdasága az ezt követő fél évszázadban növekvő mértékben a külső nyersanyagforrásokra alapozott, belső erőforrásait jelentő kitermelő ágazatait stagnálásra, visszafejlesztésre ösztönözte. A 2008-ban megszületett EU Nyersanyag Irányelvek „Növekedésünk és munkahelyeink megtartása érdekében szükséges kritikus ásványi nyersanyagok” című dokumentumában kapott először nyilvánosságot az előző évtizedek gazdaságfejlesztésének helyesbítésére vonatkozó igény. A dokumentumban az iparfejlesztési elképzelésektől az oktatáson keresztül, a természet- és környezetvédelmi intézkedésrendszer szükséges reformjáig húzódó teendők, feladatok felvázolása történt meg.

Az EU ezután lassan bár, de határozott lépéseket tett a hosszabb távon is biztonságot jelentő belső nyersanyagforrások felkutatása és biztosítása érdekében. A nyersanyagellátásra összpontosító munkacsoportot szerveztek, 2009-ben a másodlagos nyersanyagforrásokkal kapcsolatos irányelvek, 2011-ben a kritikus nyersanyagok ellátási kockázatelemzési jelentése készült el. Ez utóbbiban 41 fontosabb ásványi nyersanyag európai ellátottságának biztonságát, és esetleges hiányuk következményeit értékelték. Tizennégy olyan nyersanyagot jelöltek meg, amelyek 2030-ra előre vetített ellátási kockázata Európa-szerte jelentős, és esetleges hiányuk gazdasági következményei az átlagosnál súlyosabbak. Ezek az antimon, berillium, fluorit, gallium, germánium, grafit, indium, kobalt, magnézium, nióbium, platinafémek, ritkaföldek, tantál és a volfram.

A Társadalmi Megújulás Operatív Program (TÁMOP) az Új Széchenyi Terv keretei között működik, átfogó céljaihoz, a foglalkoztatás bővítéséhez és a tartós növekedéshez elsősorban az emberi erőforrások fejlesztésével járul hozzá. Ennek TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 jelű kiírására a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kara „Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására - (CriticEl)” címmel pályázatot nyújtott be, és nyert el támogatást. A projekt két irányból próbál megfelelni a TÁMOP fő célkitűzéseinek: fiatal szakemberekből kiváló kutatókat nevel, fejleszt, illetve olyan erőforrásokat tár fel, amelyek az ország elmaradott régióiban járulhatnak hozzá a lakosság megtartásához, foglalkoztatásához. A projekt keretei között az ipari alapanyagként szóba jövő anyagokra korlátoztuk a kutatást, energiahordozókkal most nem foglalkoztunk. A terv egyik része az ásványi nyersanyag kínálta elsődleges forrásokkal kapcsolatos kutatásokat, a másik része a másodlagos források (másod-nyersanyagok, hulladékok) feldolgozásával kinyerhető kritikus elemek kutatását fogja össze. Természetesen nem tudtunk (és értelme sem lett volna) minden stratégiai nyersanyaggal azonos súllyal és ráfordítással foglalkozni. Munkánkat olyan lehetőségek feltárására összpontosítottuk, amelyek stratégiai tartott nyersanyagokból gazdaságosan megvalósítható kinyerhetőséget is ígérnek.

A Kritikus Elemek sorozatban megjelenő tíz kiadvány közül az első kettőben összefoglaljuk az eddigi hazai ismereteinket a stratégiai fontosságú, elsősorban nem érces (I. kötet), illetve érces (II. kötet) környezetben előforduló elemekről a világ más területeiről rendelkezésre álló adatok keretében. Az ásványi nyersanyagokkal foglalkozó következő kötetekben részben egykori fluorit lelőhelyünk meglévő adatait dolgozzuk fel, részben a ritkaföldfő-

mekkel kapcsolatos új vizsgálatok eredményeit foglaljuk össze. Geofizikus kutatók a mérési adatok feldolgozását, inverzióját érintő eredményeiket összegzik egy önálló kötetben. A másod-nyersanyagok hazai állapotfelmérését bemutató kötet nyitja a sort a technológiai munkák ismertetésében. Ezt követi a köszénhamu és pernye, az elektronikai hulladékok, illetve akkumulátorok hasznosítási kutatásait bemutató monográfiák sora. Végül az utolsó, angol nyelven készülő kiadványban az összes stratégiai nyersanyagra vonatkozó összes új földtani és technológiai ismeret keresztmetszetét adjuk, már gazdasági értékeléssel kiegészítve.

A Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kara a megvalósításban teljes mértékben számíthatott a földtudományok kutatási intézményeinek, vállalatainak támogatására, együttműködésére, egyetemek szaktanszékeinek és intézeteinek, oktatóinak és kutatóinak tevékeny hozzájárulására. A munka során a bővülő együttműködés kiterjedt Európa és a kontinensünkön kívüli világ több egyetemére, kutató intézetére is, az ő hozzájárulásuk is helyet kap a monográfiákban. E nélkül munkánkat nem tudtuk volna sikerrel elvégezni. Ezért most szakmai vezetőként ezen a helyen szeretném megköszönni mindenkinek azt a kezdettől fogva meg tapasztalt jóindulatú támogatást, segítséget, tanácsokat, konzultációkat, munkát, méréseket, amelyben részünk volt és van.

Miskolc, 2013. július 10.

Földessy János
szakmai vezető
Miskolci Egyetem
Ásványtani – Földtani Intézet

CriticEl - együttműködésünk a földtani-bányászati-technológiai kutatási programban

Magyarország ásványi nyersanyagokban szegény ország: ez az újságírói kijelentés minden korábbi hazai hírforrásunkból ismert. Talán mégsem? Erre a kérdésre akar választ adni a CriticEl projekt, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának kutatási programja. Egy ország nyersanyaggal és energiahordozókkal való ellátásának biztonsága a szigorúan vett szakmai kihívások mellett fontos politikai és stratégiai kérdés is. Így volt ez minden korábbi történelmi időszakban. Ezért jöttek létre a kezdetekben a sóhivatalok, ezért royalty a neve annak a bányajáradéknak, amely valaha királyokat, manapság az államokat illeti meg. Ezért fizettek hűségpénzt egykor a bányáiparban dolgozóknak és hoztak létre valaha bauxit bányavállalatot Kővágószőlősen, hogy a szovjet felügyelet mellett megkezdett uránérctermelésünket elrejtse a világ szeme elől.

Ma új nyersanyagfajtákra tart igényt a fejlett technológiai megoldásokkal dolgozó ipar. Kevesebb vas és acél, több ritkaföldfém, germánium, berillium, platinafém szükséges a modern idők hétköznapijában közszereplő folyadékkristályos kijelzők, mobiltelefonok, merevlemez-meghajtók, szélturbinák előállításához. Rendelkezünk-e itthon ilyen anyagok előállításához szükséges ásványi feldúsulásokkal? Még nem tudjuk. Előállíthatjuk-e őket az ipari és háztartási hulladékokból? Erre sincs még válasz. E két kérdés köré építették fel a miskolci kutatók a CriticEl projektet, melyben az első lépésektől kezdődően együttműködő társ volt a Magyar Bányászati és Földtani Hivatal. Talán furcsa, hogy egy közigazgatási intézmény egy tudományos vállalkozásban vállal együttműködést, de közös, országos érdekeink erős érvekkel szólnak emellett. Az MBFH kezeli azt az adattárat, amelyben a korábbi magyar nyersanyagkutatási programok dokumentumai találhatóak. Ezek döntő többsége még a számítógép előtti korszakban született. A stratégiai elemek kutatásai – mint az első két kötet felvillantja – ezekről az alapokról indulnak, 50–100 éves dokumentációk ismételt feldolgozásával lehet megtenni az első lépéseket a korszerű megismerés felé, s ez egyúttal a jövő mérnök nemzedéke számára is tanulmányi terepet, elinduló kutatói pályát, méltó szakmai kihívást is jelent. Örömmel kapcsolódtunk be ezért a projekt munkájába, segítve az indító lendületet.

Az első két kötetben a stratégiai fontosságú nyersanyagok ismereteinek összefoglalása kap teret. A fontos eredményekről a tervek szerint a sorozat további kötetei szólnak, ahogy a kutató- és elemző munka előre halad. Lényeges, új vonása a CriticEl alapkutatási programnak, hogy földtudományi szakemberek: geológusok, geofizikusok mellett mérnökök: bányá-

művelők, eljárástechnikusok szerepelnek a munkacsoportokban. A geológia szempontjából kecsesítő adatokat a műszaki megvalósíthatóság irányából érkező szakemberek minősítik és rangsorolják. A közgazdászok pedig a piaci viszonyok elemzésével járulnak hozzá a projekthez.

Mik a várakozások? Az előzetes adatok alapján valószínű, hogy úgy az elsődleges, mint a másodlagos nyersanyagfajták közül legalább egy-egy olyan hazai lehetőséget sikerül majd feltárni, amelynek további vizsgálata jelentős gazdasági hatású nyersanyagforrás azonosításához vezet, feltételezhetően már működő kitermelő technológiák kiegészítéseként.

A szakkönyvsorozat ennek a sokrétű munkának a fontos, és mások számára is segítséget jelentő esszenciája lesz, amely részben adatgyűjteményként, részben módszertani segédletként, részben további vizsgálatokat generáló modellként tud majd hozzájárulni a jövőben remélhetőleg folytatódó nyersanyagkutató programokhoz.

Jászai Sándor

elnök

Magyar Bányászati és Földtani Hivatal

BERILLIUM

HORVÁTH ATTILA*, ZAJZON NORBERT

Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: attila0514@gmail.com

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A berillium tulajdonságai	10
Geokémiai sajátosságai	11
A berillium ásványai	14
A berilliumtelepek földtani keletkezési modelljei	15
A berillium bányászata és készletei	19
A berillium felhasználása	23
Hazai berillium-előfordulások	25
Bükkszentkereszt	26
Mecsek	27
Bauxitok	29
Dunántúli-középhegységi eocén szenek	30
Recsk	31
Velencei-hegység	31
Nagybörzsöny	32
Tokaji-hegy	33
Kutatási javaslatok	33
Irodalomjegyzék	34

A berillium tulajdonságai

A berillium a periódusos rendszer negyedik eleme. Az alkáliföldfém csoport legkisebb atomtömegű tagja. Korábban glucinium névvel illették, mivel a sóinak édes volt az íze (grykis görögül: édes). A jelenleg hivatalos nevét a berill nevű ásványról kapta 1957-ben (görög beryllos: zöld drágakő). Louis Vauquelin fedezte föl 1798-ban a berillben (smaragdban). 1828-ban izoláltak először berilliumot. Szürkés fehér színű, igen kemény (hatszor keményebb az acélnál), az egyik legkisebb fajsúlyú fém (sűrűsége az alumíniuménak 2/3-a). Jól vezeti a hőt. Levegőn vékony oxidréteg jön létre a felületén, de fémfényét megtartja.

Kémiai tulajdonságai az alumíniumhoz hasonlítanak, az ahhoz nagyon hasonló töltés/ionrádiusz arány miatt. Mérgező, két vegyértékű elem. Sósavban oldódik, de az oxidáló savak hidegen nem oldják. Az alkálilúgok viszont melegen oldják. Egyetlen stabil izotópja van, a ^9Be . Több radioaktív izotópja közül a ^{10}Be a legfontosabb, ami természetes úton is keletkezik kozmikus sugárzás hatására oxigénből és nitrogénből. A berillium az alkáliföldfémek között egyedülállóan nem képez ionos kötést, vagyis olyan erős a polarizációja, hogy minden anion elektronfelhőjét deformálja, ezáltal kovalens kötés létesül. Tulajdonságai az 1. táblázatban olvashatók.

Tulajdonság	
Sűrűség	1840 kg/m ³
Olvadáspont	1287 °C
Forráspont	2471 °C
Képződéshő	12,21 kJ/mol
Párolgáshő	309 kJ/mol
Fajhő	1,82 J/g×K
Hővezetés	216 W/m/K
Első ionizációs energia	898,8 kJ/mol
Atomsugár	112 pm (1,12 Å)
Ionsugár	35 pm (0,35 Å)
Young modulus	303 × 10 ⁹ Pa
Hangsebesség	12,830 m/s
Szakítószilárdság	520 MPa
Poisson-szám	0,07–0,18

1. táblázat. A berillium ásványai BARTON & YOUNG (2002) alapján

Geokémiai sajátosságai

A berillium a litofil elemek és az alkáli földfém nyomelemek (WHITE 2007) csoportjába tartozik. Többnyire szilikátokban fordul elő. A berillium átlagos földkéregbeli koncentrációjára vonatkozóan eltérő adatokat közölnek a különböző szerzők, de nincs jelentős eltérés köztük: SHAW & BERNOLD (1966) szerint 2,3 ppm, BARTON & YOUNG (2002) szerint 2-6 ppm, WALSH & VIDAL (2009) szerint 6 ppm. Mafikus kőzetekben közelítően 1 ppm, míg felzikus kőzetekben 5 ppm. A különféle kőzetekben a Be átlagos mennyiségét a 2. táblázat sorolja fel. A Be a Si-éhoz és az Al-éhoz hasonló ionrádiusszal rendelkezik, ezért helyettesítheti ezeket az ionokat, feltéve, hogy a negatív töltéstöbblet (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}) kiegyenlítődik. A Be^{2+} ion kis mérete miatt (ionrádiusz: 35 pm) inkompatibilisen viselkedik a magmás frakcionáció során (EVENSEN & LONDON 2002).

Kőzettípus		Átlagos Be-koncentráció ppm-ben	Szélső-értékek	Minta-szám
magnás kőzetek	gabbródiorit	1		
	diorit	2	2–2,8	>5
	<i>gránitos kőzetek általában</i>	5	3–6,5	>75
	cordierit-tartalmú gránit	0,08	<1–1,20	13
	cordierit nélküli gránit	5,5	3–12	>110
	pegmatitokkal	14,0	3–64	>50
	jól differenciált gránit	68,0	11–130	>102
	S-típusú riolitok	14,1	4,3–37	42
	A-típusú gránitok	6,0		
	A-típusú riolitok	14–18	1,8–32	101
	I-típusú granodioritok	2,9	0,4–12,2	>25
	I-típusú riolitok	2,6	1,3–5,5	
metamorf kőzetek	pélites palák	4		>10
	kvarc-földpát gneisz	3,6		>22
	amfibolit	2,2		>3

2. táblázat. A berillium koncentrációja egyes kőzetekben

EVENSEN & LONDON (2002) alapján

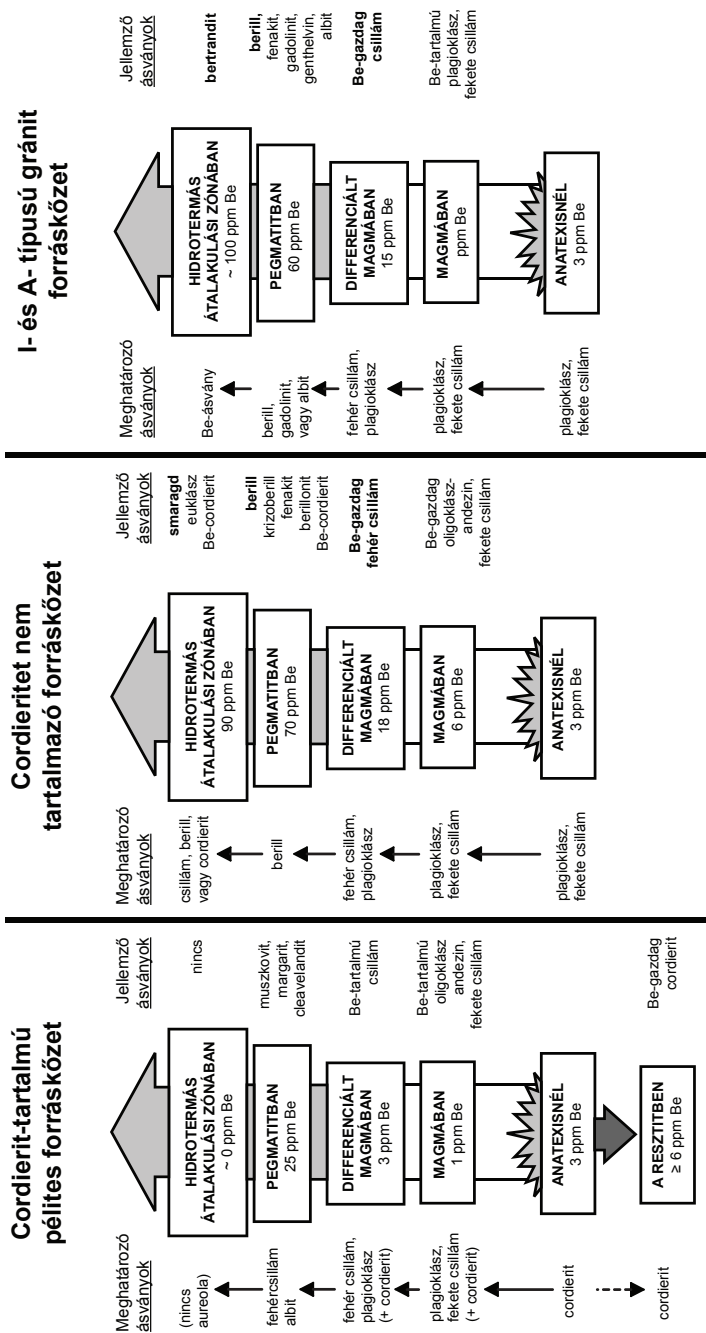
A Be szempontjából a savanyú magmák három különféle fejlődési útvonalát lehet elkülöníteni (1. ábra). Mindhárom forrásközet esetén 3 ppm Be-ot feltételezünk a kiindulási kőzetekben. A cordierit tartalmú üledékes forrásközetből keletkező S-típusú magmákban

nem dúsul a Be. Az ilyen magmák pegmatitos kifejlődésében a kevés Be a fehércsillámokba és plagioklászokba épül be. Gránátos metapélites kőzetek megolvadásával kialakult S-típusú magmákban már kis mértékben koncentrálódhat a Be az anatexis során. A frakcionáció, majd a pegmatitos és a hidrotermás fázis alatt fokozatosan növekszik a Be mennyisége és a Be-telítettség elérése után Be-ásványok kiválását eredményezheti ezen utolsó két kristályosodási fázisban. A mellékkőzet átalakulási aureolájában metasomatikus Be-ásványok kristályosodhatnak. A Be dúsulásának harmadik útvonala az I-típusú és az A-típusú granitoidok fejlődésével esik egybe. A pegmatitos és a hidrotermás fázisban ugyan kellő mértékű Be- koncentrálódás megy végbe, mégis megtörténhet lassú hűlés esetén, hogy önálló Be-ásványok nem válnak ki, hanem a Be beépül a kőzetalkotó szilikátok rácsába. Ahhoz, hogy berillre telítetté váljon a gránitos összetételű magma, a fenti feltételeken kívül legalább 95%-os frakcionációs kristályosodás szükséges. Összefoglalásként a Be olyan magmákban dúsulhat, amelyeknek a forráskőzete nem tartalmazott olvadékfázisban cordieritet és nagy mennyiségű oligoklászot sem. A Be koncentrálódásának további feltétele az, hogy a forráskőzet oligoklász-mentessége mellett a benne lévő fehércsillám megolvadjon (EVENSEN & LONDON 2002).

A pegmatitoknak, amelyekről Be-mérések készültek (Kanada, USA, Mongólia - összesen 14 db, számos zimbabwei pegmatit), 35 és 575 ppm között változik a Be-tartalma. Az átlag 230 ppm-hez közeli érték nagy (140 ppm) szórással. A pegmatittestek belsejétől kifelé haladva a Be eloszlása zónás, két koncentrációmaximum mutatkozik két berillkiválási eseménynek megfelelően (Evensen & London 2002).

A vulkáni és szubvulkáni kőzetek Be-, illetve SiO_2 -, víz- és F-tartalma között pozitív korreláció létezik. Kivételt képeznek egyes lávakőzetek bizonyos speciális SiO_2 és víz koncentrációk mellett. A fluor az összes vulkáni kőzetben pozitívan korrelál a Be tartalommal (SHAWE & BERNOLD 1966). A mélységi kőzetek esetén nem figyelhető meg az elem korrelációja a fluorral, mivel az eltávozhat a kristályosodás alatt. A fluor a vulkáni kőzetek erupciója után is elillanhat (BARTON & YOUNG 2002).

Üledékes folyamatok is létrehozhatnak berilliumdúsulást (BARTON & YOUNG 2002). Alkáli kőzetek mállásából származó agyagok akár 100 ppm Be-ot, a bauxitok 60 ppm körüli Be-ot tartalmazhatnak. Montmorillonitokba sok Be^{2+} épülhet be, mivel könnyen tudja helyettesíteni az Al^{3+} -at a szerkezetben. A kőszenekben is gyakran jelentkezik Be-dúsulás. A felszíni vizek lebegtetett hordalékában, vagyis agyagásványok, hidroxidok és szerves anyagok felületén megkötődhet a Be (WEPLI.GTK.FI 2012).



1. ábra. A berillium fejlődési útvonalai a savanyú magmákban EVENSEN & LONDON (2002) alapján

A berillium ásványai

A földi kőzetekben közelítően 100 berillium-ásványt ismerünk (BARTON & YOUNG 2002, KLEIN & DUTROW 2008). Leggyakrabban savanyú magmatitokban keletkeznek, de nem magmás (metamorf) kőzetekben is előfordulnak változatos kifejlődésekben. Fontosabb ásványait a 3. táblázat mutatja be.

Leggyakoribb ásványa a berill, de ércként legnagyobb gazdasági jelentősége a bertranditnak van. A különböző, jó minőségű berillváltozatokat (a zöld smaragdot, a kék akvamarint, a sárga heliodort, a piros morganitot és a szintelen goshenitet) a drágakőipar hasznosítja. A berill és a bertrandit tulajdonságait a 4. táblázat mutatja be.

Ásványosztály	Név	Összetétel
Oxidok és hidroxidok	behoit	$\text{Be}(\text{OH})_2$
	krizoberill	BeAl_2O_4
Szilikátok	bertrandit	$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$
	berill	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	euklász	$\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$
	fenakit	Be_2SiO_4
	bazzit	$\text{Be}_3(\text{Sc,Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
	barilit	$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
	bavenit	$\text{Ca}_4\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2$
	epididimit	$\text{Na}_2\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \times \text{H}_2\text{O}$
	gadolinit	$\text{Be}_2\text{Fe}(\text{Y,RFF})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
	leukofán	$\text{CaNaBeSi}_2\text{O}_6\text{F}$
	melinofán	$\text{Ca}_4(\text{Na,Ca})_4\text{Be}_4\text{AlSi}_7\text{O}_{24}(\text{F,O})_4$
	milarit	$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Be}_4\text{Si}_{24}\text{O}_{60} \times \text{H}_2\text{O}$
	danalit	$\text{Fe}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$
	genthelvin	$\text{Zn}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$
	helvin	$\text{Mn}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$
Borátok	hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH,F})\text{BO}_3$
Foszfátok	herderit	$\text{CaBePO}_4(\text{F,OH})$
	hurlbutit	$\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$

3. táblázat. A berillium gyakori ásványai BARTON & YOUNG (2002) alapján

Ásvány neve	Berill	Bertrandit
Képlete	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	$\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$
Szimmetriája	hexagonális	rombos
Karc	fehér	fehér
Fény	üveg, gyanta	üveg, gyöngyház
Hasadása	{0001} szerint tökéletes	{001} szerint tökéletes; {100}, {010}, {110} szerint gyenge
Keménység	7,5–8	6–7
Sűrűség	2,63–2,83 g/cm ³	2,59–2,60 g/cm ³
Változatai	smaragd (zöld, Cr^{3+} vagy V^{3+} tartalmú)	
	akvamarin (kék, Fe^{2+} , Fe^{3+})	
	heliodor vagy aranyberill (sárga, Fe^{3+})	
	morganit (rózsaszín, Mn^{2+})	
	goshenit (színtelen)	

4. táblázat. A berill és a bertrandit tulajdonságai FEHÉR (2009) alapján

A berilliumtelepek földtani keletkezési modelljei

Gazdasági jelentősége a 0,2-3% feletti BeO tartalmú kőzeteknek van. Jelenleg a legjelentősebb Be-ásvány a bertrandit, mivel a világtermelés 85%-át adó Spor Mountain-beli (Utah, USA) bányának ez a Be-nyersanyaga. Gyakoribb Be-ásványok a berill, krizoberill, kisebb mértékben a Be-tartalmú borátok, hambergit, berborit és a Be-tartalmú foszfátok (DILL 2010). A pegmatitok legfőbb Be-ásványa a berill, viszont ezeket ritkán termelik kizárólag berilltartalmuk miatt. A berill leggyakrabban melléktermék a földpát, csillám, Li-ásványok, kolumbit, tantalit vagy kassziterit mellett. Az egész kéregre nézve a legtöbb Be-ot a csillámok (muszkovit) hordozzák, mert viszonylag magas a Be tartalmuk és gyakoriak a földkéregben. Kitermelésük a pegmatitokban gazdaságos lehet. Hidrotermás és metasztatikus folyamatok során a Be mobilisan viselkedik, és másodlagos csillámokba, valamint topázba, fluoritba épülhet be (WALSH & VIDAL 2009).

A berillium jelentősebb telepei hidrotermás vagy pegmatitos eredetűek. Teleptani felosztásukat az 5. táblázaton mutatjuk be. A berillium ritkán alkot önmagában gazdaságos dúsulásokat (kivéve pl. a Spor Mt.-t), többnyire melléktermékként hasznosítják.

Társulás		Magmás		Metaszomatikus		
Típus	Változat	magmás	pegmatitos	aluminoszilikát (greizen, erezés)	karbonát (szkarn, helyettesítés)	mafikus/ultra- mafikus ("blackwall")
Közvetlen magmás kapcsolat						
gránit	metalumíniumostól peralumíniumosig	Li-csillám, berill Beauvoir, Franciaország; Sheeprock, USA	berill, Minas Gerais, Brazília; Bernic Lake, Kanada	berill, fenakit, Sherlova Gora, Oroszország; Mt. Antero, USA; Aksatau, Kazahsztán	fenakit, krizoberill, bertrandit, helvit csoport, Lost River, USA; Mt. Wheeler, USA, Mt. Bischoff, Ausztrália	berill, krizoberill, fenakit, Reft folyó, Oroszország; Khaltaro, Pakisztán; Carnaiba, Brazília
riolit	metalumíniumostól peralumíniumosig	Be a vulkáni üvegben és csillámokban, Macusani, Peru; topáz riolitok, Ny- USA		berill, Wah Wah Mtns, USA; Black Range, USA; Spor- hg, USA	bertrandit, Spor Mtn, USA, Augachile, Mexikó	
gránit	peralkáli	Khaldzan Burgtey, Mongólia	gadolinit, fenakit, Strange Lake, Kanada	fenakit, helvit, gadolinit, Verkhnee Espee, Kazahsztán	fenakit, bertrandit, leukofánit, Jermakovszkoje, Oroszország	
riolit	peralkáli	Brockman, Ausztrália			bertrandit, Sierra Blanca, USA	
szienitek	peralkáli	chkalovit, epididimit, Ilímaussaq, Grönland; Wind- hegység, USA	epididimit, eudidimit, chkalovit, Lovozero, Oroszország; Ilímaussaq, USA	barilit, eudidimit, Seal Lake, Kanada; Thor Lake, Kanada		
Közvetett magmás kapcsolat vagy nem magmás						
metamorf	nyírás/ erezés			fenakit, milarit, bavenit, Svájci és Olasz Alpok	berill, Mingora, Pakisztán; Brumado, Brazília	berill, Habachtal, Ausztria
üledékes medence	erezés			berill, (euklász), Muzo, Chivor, Kolumbia		
kevert	hidrotermás	Be-ásványok és dúsulások különféle Mn-gazdag hidrotermás rendszerekben és Fe-Mn-oxid gazdag telepekben, beleértve a hőforrás rendszerek is, Butte és Silverton (USA), Langban (Svédország), Golconda (USA)				
felszíni	torlat	a torlatok Be-ásványainak egy része pegmatitokból, vagy metamorfizált pegmatitokból származhat, más részük ellenálló Be ásványokat tartalmazó forrásokból (Sri Lanka, Madagaszkár, Minas Gerais, Brazília)				
felszíni	szupergén	BASH-ásványok; helvit-csoport és a Ca,Na-szilikátok mállásából szupergén dúsulással				

5. táblázat. Az egyes berilliumtelep-típusok jellemző Be-ásványai és lelőhelyei.

BARTON & YOUNG (2002) alapján

A ritka fémeket (Li, Be, Nb, Ta, RFF, W) tartalmazó magmákat és a kapcsolódó pegmatitokat az alumínium- és a SiO_2 -telítettség alapján osztják fel, mivel ezek befolyásolják a Be-ásványok stabilitását. A felosztás mindegyik csoportja különböző Be- és átalakulási ásványegyüttessel rendelkezik. A több alkáliát tartalmazó magmákban a Be oldhatósága nagyobb. A Be-ércesedés mindig fluorban gazdag magmához köthető.

A Be-tartalmú magmás kőzetek az alábbi kategóriákra oszthatók:

- Erősen és gyengén peralumíniumos (=Al-ban gazdag) összetétel közötti gránitok, melyek két fő ércesedési típussal (W-Mo és Li-F-Sn) jellemezhetők. A Li-F-Sn gránitban vannak a $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fázisokból álló („BASH”) ásványok. Ezek a gránitok leggyakrabban muszkovitos átalakuláson eshetnek át.

- Metalumíniumos (=Al-ban és alkáliákban is viszonylag szegény), gyengén peralumíniumos granitoidok különféle Nb-, Ta-, F-, Sn-, Mo- és Li- dúsulásokkal. Ezekben a Be-ot tartalmazó ásványok a fenakit, bertrandit és helvit csoportbeli ásványok. Itt a Li-Fe csillámos hidrotermás átalakulás általánosan elterjedt.

- Peralkáli (=alkáliákban gazdag) és metalumíniumos közötti összetételű, SiO_2 -telített magmás kőzetek, ahol a Nb-Y-F- dúsulások jellemzők. Ezen ércesedési típus Be-ásványai a fenakit, bertrandit és Ca-Na-Be-szilikátok. Az ilyen magmatitokat földpátos hidrotermás átalakulás jellemezheti.

- SiO_2 -telítetlen, általában peralkáli magmatitok magas Nb-RFF-Y tartalommal. Itt Ca-Na-Be szilikátokban és a helvit csoport ásványaiban jelentkezik a Be-dúsulás. A befogadó kőzet földpátos hidrotermás átalakulást szenvedhet (BARTON & YOUNG 2002).

A metalumíniumos és peralumíniumos rendszerekben a berillium dúsulása a Li, némely esetben Li-Cs-Ta (LCT-pegmatit) koncentrációjával jár együtt. A kevesebb Al-ot tartalmazó granitoidokban (gyengén peralumíniumos-metalumíniumos) a Li kevésbé bőséges. A legtöbb ilyen kőzetben a berillium nyomelemként beépül a különböző kőzetalkotó ásványfázisokba, leginkább csillámokba és savanyú plagioklászba. Kevés kivételtől eltekintve (pl. Beauvoir, Franciaország) a peralumíniumos gránitok nem rendelkeznek gazdaságilag számba vehető Be-tartalommal. A pegmatitos (pl. Minas Gerais, Brazília) és a metasomatikus telepek (pl. Reft-folyó, Ural, Oroszország; metasomatikus smaragdtelep ultrabázisos mellékkőzet kontaktusán) viszont jelentős gazdasági potenciállal rendelkeznek.

A peralkáli-metalumíniumos kőzetek jelentős mennyiségű fluort és berilliumot hordozhatnak. Ezekkel együtt Zr-, Nb-, RFF-ércesedés gyakran megjelenhet. Itt a Li jellemzően kevesebb, mint a többi gránit változatban. Pegmatitos vagy hidrotermás telepek gyakran kapcsolódnak hozzájuk. Ebbe az ércesedési csoportba tartoznak az alkáli (riebeckit,

egirin) gránitok, a telítetlen szienitek és kiömlési párjaik, a trachitok (pl. hidrotermás Nb-tufa, Brockman, Ny-Ausztrália). Ezen túl az alkáli riolitok is hordozhatnak Be-dúsulást.

A peralkáli SiO_2 -telítetlen kőzetekben (pl. nefelinszienit, lujavrit) is gyakran találkozhatunk magasabb Be-tartalommal, de általában alacsony a koncentrációja és a kőzetalkotó szilikátokban elszórtan jelenik meg. Az ilyen telítetlen kőzetek pegmatitjaiban és hidrotermás átalakulást szenvedett tagjaiban már jelentősebb lehet a Be mennyisége. A magmás vagy metasztatikus albitgazdag granitoidok is geokémiaiilag ebbe a csoportba tartoznak, és gyakran mutatnak nagy Be-koncentrációt. A magmás változatok a fluorban gazdag magmák erős differenciátumai, és jelentős mennyiségű F-t és Ta-t hordozhatnak magukban (a metasztatikus albititek ritkalelem összetétele hasonló a magmásokéhoz) (BARTON & YOUNG 2002).

A legnagyobb Be-koncentrációk a magmás késői pegmatit-fázishoz (pl. Lovozero, Oroszország), vagy posztmagmás hidrotermás átalakulásokhoz köthetőek (Butte, USA; Silverton, USA) (BARTON & YOUNG 2002).

A pegmatitos ércelemek legfontosabb ásványa a berill. A Be eloszlását a pegmatitos kristályosodáskor a kőzetalkotó ásványok, a berill és az olvadék között a hőmérséklet határozza meg. Ha a gránitos kőzet kristályosodása $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történik (vagyis már a pegmatitos fázisban), akkor az olvadék összes Be-tartalma be tud épülni a kőzetalkotó ásványokba, ami azt jelenti, hogy az ilyen hőmérsékleten kialakult proximális muszkovitos átalakulási zóna nem rendelkezik hasznosítható Be-dúsulással. Ez azt is maga után vonja, hogy a Be-ra nézve nem gazdaságos pegmatitok ásványainak (földpátok és csillámok) átlagosan magasabb a Be-tartalma. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt, vagyis a mélységi testtől távolodva a Be oldhatósága gyorsan csökken, ezért a rendszer hamar eléri a berill telítettséget, mely így kiválik a repedésekben. Ez az ásványegyüttes a gránit disztális, berill-típusú pegmatit fázisának terméke. Tovább távolodva a gránittesttől az alacsonyabb hőmérsékleten kiváló fázisok következnek, ezek a ritkalelem-pegmatit ásványai. Ebben az ásványasszociációban is megtaláljuk a berilliumot, de csak alárendelt mennyiségben a berillben, valamint a muszkovitba és albitba beépülve (EVENSEN & LONDON 2002).

A hidrotermás telepek megjelenési formáját a befogadó kőzet litológiája befolyásolja, ásványos és haszonelem összetételüket pedig a magma összetétele határozza meg. Hidrotermás telepeknek számítanak a metasztatikus testek, a greizenek, a szkarnok és az epitermás telepek. A szkarn, a greizen és a metasztatikus telepek különféle befogadó kőzetekben jöhetnek létre (savanyú magmás, sziliciklasztos üledékes, karbonátos kőzetek) és a legjelentősebb ércezedések közé tartoznak. A legnagyobbak közé tartozó Spor-hegységbeli Be-ércezedés karbonátos kőzettöredékeket tartalmazó riolittufa (metalumíniumos-peralumíniumos

kategória) metasomatózisával jött létre. A peraluminios gránitok közelében alumíniumban gazdag metasomatózis hozza létre a BASH-ásványokat befogadó csillámos, diaszporos átalakulásokat és az esetleges W, Mo, Bi, Sn-ércesedéseket (karbonátos mellékkőzet esetében apokarbonátos greizen). Ezen rendszerek közül viszonylag kevésben van Be-dúsulás (W-Sn-érces típus). A kevesebb Al-ot tartalmazó magmák közelében szkarnok, káliföldpátból vagy fluoritból álló metasztatikus telepek találhatók, amelyekhez Zr-, Nb-, RFF-ércesedés kapcsolódhat. Jelentős telepek kerülnek ki ebből a csoportból (Spor-hg., ahonnan 2010-ben a világtermelés 85%-a származott). A peralkáli magmák hidrotermás Be-ércesedései viszonylag ritkák. A nagyobb előfordulások ebből a peralkáli kőzetekből a karbonátitokhoz köthetők. Ultrabázisos kőzeteket átszelő telérek (vagy pegmatittek) smaragdot hordozhatnak.

A nem magmás berilliumtelepek sokkal ritkébbak. Ezek közé tartoznak az üledékes medence forróvizés, sós oldatai (brine-ok) által létrehozott drágakőtelepek (kolumbiai kréta és oligocén korú smaragdtelepek). Metamorf folyamatok hidrotermás fluidumai által okozott elemvándorlással magyaráznak egyes smaragd-előfordulásokat metamorf kőzettestek nyírási zónáiban (pl. Habachtal, Ausztria). Az üledékes eredetű torlatos (placer) drágakő felhalmozódások ritkák, a jól kristályos Be-ásványokat tartalmazó nagyfokú metamorf kőzetek lepusztulási területén keletkezhetnek.

Összegezve: az erősen peraluminios rendszerekben a Be leginkább a pegmatitokban és vulkáni befogadó kőzetek teléres érceiben koncentrálódhat. Ezek mellett a metaluminios rendszerekben vulkáni és karbonátos mellékkőzetben található teléres és metasztatikus típusok hordozhatnak számottevő mennyiségű Be-ot. A peralkáli magmák kis gyakorisága miatt kisebb azok gazdasági jelentősége.

A berillium bányászata és készletei

A berillium fő ipari ásványai a bertrandit és a berill. Az USA berillium-készletei elsősorban bertranditként, míg más országokéi főleg berillként fordulnak elő. Az USA berillium vagyonát a világ ma ismert kb. 80000 tonna készletének mintegy kétharmadára becsülik. A berillium bányászati adatait a 6. táblázatban, földtani készleteit a 7. táblázatban közöljük, illetve mindkettőt a 2. ábrán mutatjuk be.

A jegyzett berilliumtermelő országok az USA, Kína, Kazahsztán, Oroszország és Mozambik. A tényleges termelésről a források megbízható adatot nem közöltek. Az évenkénti fogyasztásra is csak becslések vannak, mértéke 150–300 t, erősen ingadozó. Az újrahasznosított berillium tömegének részaránya az USA fogyasztásában jelenleg kb. 20–25%. (CUNNINGHAM 2004b, SHEDD 2005, 2006b, 2007b, JASKULA 2009b, 2010b, 2011b, 2012b, 2013b).

	2001 ¹	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
USA	100 (80 ²)	100 (85 ³)	100 (90 ⁴)	100 (110 ⁵)	90 (155 ⁶)	100 (152 ⁷)	100 (176 ⁸)	155 (176 ⁸)	120 (180 ¹⁰)	170 (235 ¹¹)	210 (235 ¹¹)	200
Kína	15	15	15	15 (20 ⁴)	20	20	20	20	20 (22 ¹⁰)	22	22	25
Oroszország	40	40	40	40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kazahsztán	4	4	4	4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mozambik	n.a.	n.a.	n.a. (3 ³)	3 (3 ⁴)	3 (6 ⁵)	6	6	6 (1 ⁸)	1 (2 ⁹)	2	2	2
Más országok	2	2 (1 ²)	2 (1 ³)	1 (1 ⁴)	1	1 (* ⁶)	*	*	*(1 ⁹)	1	1	1
Összesen	160 (140 ²)	160 (148 ³)	163 (114 ⁴)	163 (138 ⁵)	114 (180 ⁶)	127 (180 ⁷)	130 (200 ⁸)	180 (200 ⁸)	140 (144 ⁹)	190 (205 ¹⁰)	240 (260 ¹¹)	230

6. táblázat. A világ berillium-bányászata (Be-tartalom t-ban kifejezve) a 2001 és 2012 közötti időszakban
(zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatkor megállapított érték)

* kevesebb, mint 0,5 t. ¹ CUNNINGHAM (2003), ² CUNNINGHAM (2004a), ³ CUNNINGHAM (2005),

⁴SHEDD (2006a), ⁵SHEDD (2007a), ⁶SHEDD (2008),

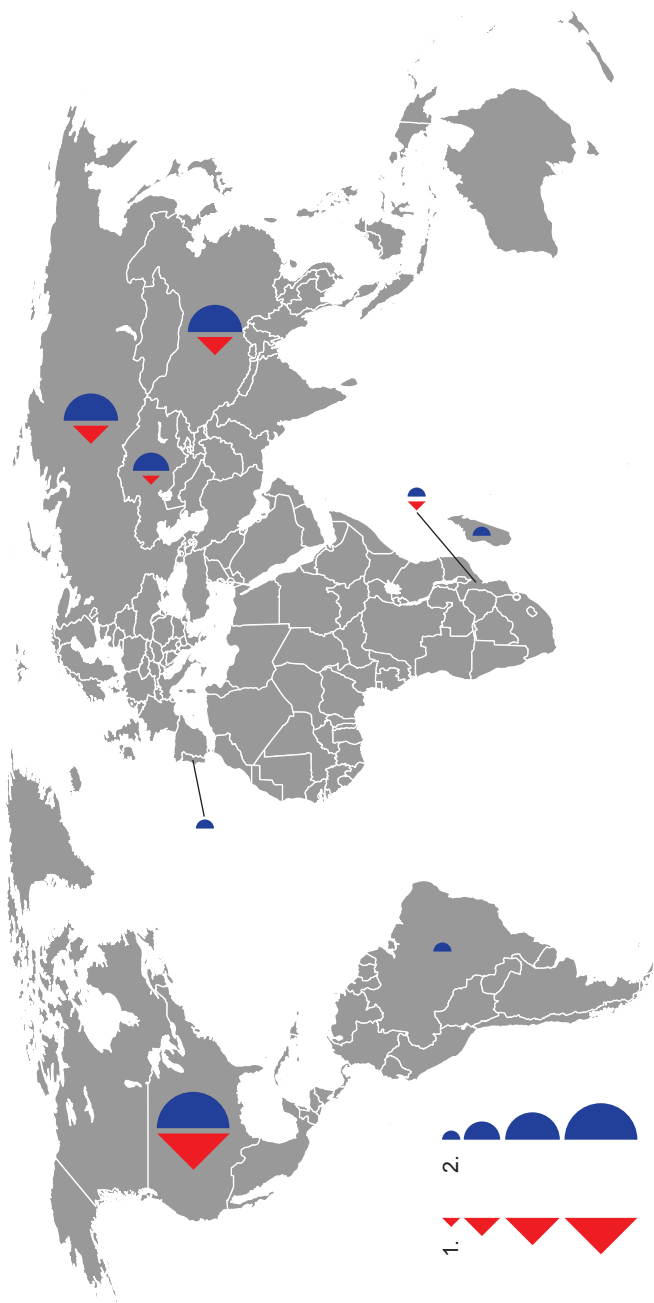
⁷JASKULA (2009a), ⁸JASKULA (2010a), ⁹JASKULA (2011a), ¹⁰JASKULA (2012a), ¹¹JASKULA (2013a)

	1999 ¹	2000 ¹	2001 ¹	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰
Brazília	11	13	12(- ²)	12 (7 ²) (4 ³)	12 (6 ²) (4 ³)	6 (4 ³)	4 (- ⁶)	4 (- ⁶)	4 (- ⁶)	-	n.a.	n.a.	n.a.
Kazahsztán	100 (- ²)	100 (- ²)	100 (- ²)	100 (- ²)	100 (- ²)	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kína	n.a.	5002	5002	5002	5002	500	500	500	500	500	500	550	550
Malgas Közt.	20	2	1	1	1	1 (12 ⁶)	1 (12 ⁶)	1 (12 ⁶)	1 (12 ⁶)	12	12	12	12
Mozambik	-	19	1	54	78	78 (45 ³)	146	150 (16 ⁶)	155 (30 ⁶)	30 (8 ⁷)	45	45 (57 ⁹)	45
Portugália	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Oroszország	1000 (- ²)	1000 (- ²)	1000 (- ²)	1000 (- ²)	1000 (- ²)	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
USA	5070	4510	2480	1970	2100	2210	2780	3830	3810	4410	3030	4460	5920
Zambia	7	7	7	7 (- ⁴)	7 (- ⁴)	7 (- ⁴)	7 (- ⁴)	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Összesen	6210	5660 (5060 ²)	3610 (2990 ²)	3150 (2540 ²)	3300 (2700 ²)	2810 (2770 ³)	3440 (3450 ⁶)	4480 (4360 ⁶)	4470 (4360 ⁶)	4960 (4940 ⁷)	3590	5080 (5090 ⁹)	6530

7. táblázat. A berillium földtani készletei országokként (t-ban kifejezve) az 1999 és 2012 közötti időszakban
(zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatkor megállapított érték)

¹CUNNINGHAM (2004b), ²SHEDD (2005), ³SHEDD (2006b), ⁴SHEDD (2007b),

⁵JASKULA (2009b), ⁶JASKULA (2010b), ⁷JASKULA (2011b), ⁸JASKULA (2012b), ⁹JASKULA (2013b)



2. ábra. A berillium bányászatának és földtani készleteinek 21. századi nagyságrendje a világ különböző országaiban
1. bányászat, 2. földtani készlet (a jelek mérete ezek nagyságrendjével arányos)

Az Egyesült Államok Utah államában található Spor-hegységi bánya igazolt bertrandit készletének Be-tartalma hozzávetőleg 16000 t (CUNNINGHAM 2003, 2004a, 2005, SHEDD 2006a, 2007a, 2008, 2009a, JASKULA 2010a, 2011a, 2012a, 2013a adatai alapján).

A berillium piaca eléggé átláthatatlan, nincs tényleges szabályozott piaca, így nehéz az árakat kideríteni. Az árképzés általában a bánya és a termelő üzem megállapodásán alapul, ami a szokásos tényezőket, a keresletet és a kínálatot veszi alapul. Az árszámítás az importált berillium-réz ötvözet berilliumtartalmán alapul, amely ötvözetnek megbízható ára van. A berillium fém év végi átlagárai JASKULA (2013c) adatai szerint 2003–2010 között stabil emelkedő tendenciát mutatnak (8. táblázat).

Év	Ár
2003	163
2004	168
2005	172
2006	181
2007	187
2008	196
2009	240
2010	236

8. táblázat. A berillium fém év végi átlagárai (US\$/kg)
2003–2010 között JASKULA (2013c) alapján

A berillium felhasználása

Nagy keménysége, kis fajsúlya, merevsége és magas olvadáspontja miatt a berillium mint fém a légitechnikában, a hadászatban és számos más területen nyer alkalmazást. Elsősorban e tulajdonságai miatt számít egyaránt stratégiai és kritikus anyagnak. A berillium iránti kereslet a II. világháborúban nőtt meg jelentősen a nagyszilárdságú Be-Cu ötvözetek valamint fluoreszcens lámpák gyártása miatt. Az Egyesült Államokban napjainkban felhasznált berillium tömegének mintegy 80%-át berillium-réz ötvözetek gyártására használják, melyeket például elektromos érintkezőknek, elektrotechnikai készülékek rugóinak előállítására használnak. Fő alkalmazási területei az űrhajózás, a nagysebességű repülés, az autóipar, a műholdas telekommunikáció és az orvosi műszergyártás. Ezen kívül tehetetlenségi (inerciális) navigációs rendszerekben használják antimágneses tulajdonsága miatt.

Röntgen berendezések röntgen csövében berillium-ablakot találhatunk, mivel a Be a röntgensugarak legnagyobb részét átereszt. Berilliumból készült neutron-moderátor (lassító

közeg) lassítja le a maghasadásból származó gyors neutronokat az uránt felhasználó atomreaktorokban. Az orvosi diagnosztikus eszközök és a szív-implantátumok szintén berilliumot tartalmaznak. A berillium, vagy az ötvözete szabadon érintkezhet robbanásveszélyes anyagokkal, mivel egyáltalán nem szikrázik. Ezért például az olaj- és a gáztermelésnél használják a szerszámok és fűrófejek készítéséhez. Hangszórók, mikrohullámú sütők, a számítógépek bizonyos alkatrészei, a tengeralatti kőolajtermelő rendszerek, a golfütők és a biciklik váza is tartalmaz berilliumot és kozmogén kormeghatározásra is használják. Magas berilliumtartalmú ötvözeteket (40–100% Be) műholdak, repülőgépek alkatrészei, elektrooptikai szenzorok, rakéták és radarrendszerek, napelemek előállításához használnak. Berilliumot használnak a teleszkópok tükréeként, mivel erős a reflexiója. Tiszta berillium előállítására a világ összes Be-termelésének körülbelül 20%-át fordítják.

Berillium-réz (0,15–2% Be-et tartalmaz) vagy berillium-alumínium ötvözetet olyan területeken használnak, ahol az anyag nagy elektromos és termális vezetőképességére, keménységére, korrózióállására, nem mágneses tulajdonságára és igénybevételnek való ellenállására van szükség (DILL 2010). Így felhasználják motoros szánok, motorbicikli alkatrészek, járműfelfüggesztések, elektronikus eszközök, áramköri lapok, elektromos csatlakozók, elektromechanikai eszközök, elektromotorok, generátorok, szinkrongenerátor, légzsákütközési-szenzorok, autómotor gyújtásvezérlők, száloptika, lézeroptika, termosztátok, mobiltelefon alkatrészek és egyéb eszközök gyártásához. A berillium-réz ötvözet gyártásához használják fel a világ Be-termelésének 65%-át. Egyéb fémekkel ötvözve is megakadályozza az ötvözet elfáradását (AVALONRAREMETALS.COM 2013).

A berillium-oxid jó hővezető, erős, kemény anyag és jó elektromos szigetelő, ezért számítógépes chippek hőelvezető alkatrészeit, rádiócsöveket, szigetelőanyagokat készítenek belőle.

A berillium felhasználását az alábbi 9. táblázat foglalja össze.

A berilliumnak sok ásványa kedvelt drágakő, ilyenek például a különböző berill változatok (smaragd, akvamarin, heliodor, goshenit, morganit, bixbit), krizoberill (pl. alexandrit változat) és fenakit.

A berillium helyettesítő anyagaként grafit, acél és titán jöhet szóba, a berillium-réz ötvözetet foszforbronz, a berillium-oxidot alumínium-nitrid helyettesítheti, bár teljesítményük elmaradhat az eredeti anyagétól.

Év	Úrkutatás	Elektrotechnikai elemek	Elektronikai elemek	Egyéb	Összes felhasználás
1985	39 t (14,8%)	91 t (34,6%)	46 t (17,5%)	87 t (33,1%)	263 t (100%)
1990	46 t (26,3%)	35 t (20%)	79 t (45,1%)	15 t (8,6%)	175 t (100%)
1995	28 t (14,1%)	38 t (19,2%)	107 t (54,0%)	25 t (12,6%)	198 t (100%)
2000	30 t (10%)	60 t (20%)	180 t (60%)	30 t (10%)	300 t (100%)
2003	20 t (10%)	45 t (22,5%)	125 t (62,5%)	10 t (5%)	200 t (100%)

9. táblázat. A berillium felhasználásának megoszlása (t-ban és tömeg %-ban) az egyes területek között 1985 óta MATOS et al. (2005) alapján

Hazai berillium-előfordulások

A hazai berilliumdúsulások és indikációk földrajzi helyzetét a 3. ábra mutatja be.



3. ábra. A berillium magyarországi előfordulásai
1. reménybeli indikációk, 2. egyéb indikációk és nyomok

Bükkszentkereszt

A bükkszentkeresztői Be-anomália az egyik legfontosabb Be-indikáció Magyarországon. A Be-dúsulás foszfátos metariolituffában és -tufitban található, és gyenge U, F, Mn, Li és kalkofil elem (Ag, Pb, Zn, Sn)-dúsulás kíséri. A Be főként a riolituffa töréses zónáiban lévő foszfátos kőzetekben akkumulálódott (KUBOVICS et al. 1989).

A kora-triász törmelékes-karbonátos felhalmozódást követő középső-triász karbonátos üledékképződést előbb a Szentistvánhegyi Metaandezit, majd a Bagolyhegyi Metariolit Formációba (LESS et al. 2005) sorolt riolit lávakőzetek és a piroklasztikumok felszínre törése szakította meg. A foszfátos kitöltéseket befogadó riolituffa valószínűleg késő-ladin vagy karni korú (LESS et al. 2005), amely metamorfózist és színmetamorf képlékeny deformációt szenvedett, és hidrotermás folyamatok is érintették több fázisban.

A CSÁKI & CSÁKINÉ (1973) által vizsgált foszfátos ércetek a befogadó kőzettől élesen elkülönülnek, mindazonáltal a befogadó kőzettel együtt gyűrt, sávós szerkezeteket alkotnak. Ez alapján a riolituffával szingenetikus alakultak ki, és így az USA-beli Spor-hegységi Be-ércesedéssel vonhatók párhuzamba. Szingenetikus foszfátosodást eddig nem sikerült bizonyítani. Előbbi szerzők a lencsék és a mellékkőzet határán található mikrobreccsa átalakult metariolit törmelékei alapján megállapították, hogy a foszfát kiszorítja a metariolit alapanyagát. Az imént említett legelső hidrotermás átalakulás a riolituffával szingenetikus kovásodást okozott (bizonyítéka a palásodott kovás metariolit), a második fázis a metamorfózissal egyidejűleg ment végbe és ma palássággal párhuzamos kvarcerekként látjuk őket. A metamorfózis után is keletkeztek kvarcerek, ezek áttörik a palásságot. Az utóbbi fázis biztosan létrehozott foszfátos ásványtársulást, az előző kettőről nem tudjuk.

KUBOVICS et al. (1989) szerint a kiindulási kőzetnek legalább egy része tufit volt, amit helyenként a finomszemcsés aleurit jelez, bár ennek eldöntése a metamorf hatások miatt nehézségekbe ütközik. Az epizonális metamorfózis (ÁRKAI 1973, 1983) eredményeképpen klorit és titanittartalmú kvarc és káliföldpát üregkitöltések jöttek létre, ezek később erős nyírásos deformáción, palásodáson, majd kataklázison mentek keresztül, amely a kőzetek gyűrődését, nyíródását és breccsásodását eredményezte. Ezután a főképp törésrendszerekben, de az egész kőzetben is érvényesülő hidrotermás-metaszomatikus átalakulások hidrocsillámokat és foszfátásványokat hoztak létre. A hidrotermák kálimetaszomatózist, zeolitosodást és agyagásványosodást is okoztak. Az ércesedést Na-metaszomatózis is kíséri (CSÁKI & CSÁKINÉ 1973). A Be hordozó ásványaként a fellelhető irodalmak a hasadékkitöltő kollomorf fluorapatit, valamint az apatit-Mn-oxid összenövéseket jelölik meg (KUBOVICS et al. 1989, SZABÓ & VINCZE 2013). A fluorapatit főképp a kataklázitok elszórt töréshálózatában a törmelékeket

bekérgezve, a 10–100 μm átmérőjű üregeket kitöltve vált ki, de megtalálható a nem törede-zett idősebb üregkitöltésekben, vagy a kőzet palásságával párhuzamosan a földpáttartalmú vagy a szericitgazdag területeken kiválva is. A töredékek felületén apró sajátalakú fluorapa-tit kristályok vannak jelen. A riolittufa Be-tartalma a clark érték 3-szorosa, míg a foszfátos kőzetben jóval nagyobb mértékű a dúsulás, 421 ppm-es átlagértékkel. A masszív foszfátos kőzet főleg fluorapatitból áll, kevés Mn- és Fe-oxid ásványokkal, dufrénittel (OH-tartalmú vas-foszfát), kvarccal, szericittel, kalcittal (KUBOVICS et al. 1989).

A riolittufa hasadékkitöltő P, Be, U, Th, RFF tartalma arra utal, hogy a fluidumok alkáli gránitos vagy alkáli szienites forrásból származnak. Az átalakulás metasomatikus jellege alapján a foszfát kiválásakor a rendszer zárt lehetett a felszín felé. A Be fluoridként szállítód-hatott az oldatban (KUBOVICS et al. 1989).

A bükkszentkereszti előfordulástól 2,5 km-re ÉK-re, a Fényeskő-völgy felső szakaszán a metariolitban másodlagos foszfátokat és szulfátásványokat írtak le (SZAKÁLL et al. 2011). Ezek az ásványok a kőzet palásságát követő telérekhez és az erősen átalakult, kovásodott, albitosodott, szericitesedett és helyenként adularosodott kőzettestekben jöttek létre. Ugyanitt szulfidásványok is előfordulnak üregkitöltés formájában. A galenit, szfalerit, kalkopirit xeno-morf kristályokat vagy 1–3 mm-es fészkeket alkotnak. A pirit vaskos, hintett, vagy idiomorf. A szulfidok többnyire átalakultak szulfátokká (jarosit, plumbojarosit) és oxidokká (goethit, hematit). A kőzetben nem található meg a bükkszentkereszti fluorapatit, vélhetően azért, mert a ma megfigyelhető foszfátoknak szolgáltatva az anyagát. Az elsődleges szulfidok mállása során kezdetben savas környezetben jarosit, majd plumbojarosit, majd a közeg neutrálissá válása felé haladva corkit (ólom-vas-foszfát-szulfát), később foszfátok (foszfosziderit, ka-koxén) váltak ki.

Mecsek

A felső-triász folyóvízi-delta fáciesű Karolinavölgyi Homokkő Formációból (véltetően a kőszén-sinórokból, melyben FÖLDVÁRINÉ VOGL 1970 átlagosan 297, maximálisan 1600 ppm Be-ot mért) folytonosan fejlődik ki a mecseki alsó-liász tavi, zártlagúnás Mecseki Kőszén Formáció összlete, mely Pécestől Ófaluig nyomon követhető. A kőszén-tartalmazó rétegsor vas-tagsága Pécs környékén 1000 m, Komló területén 400–500 m, míg északon a szászvár-nagy-mányoki pikkelyben csak 150–200 m. Pécs környékén a finomszemű kőzetek, az agyagkő, márga a jellemzőek, míg É felé a durvaszemcsés homokkővek egyre gyakoribbá válnak. Pontos korát nem tudjuk a perzisztens fajok miatt, csupán a telepek felső részéről kerültek elő kora-szinemuri korú Cephalopodák. Az alsó telepcsoport tavi (limnikus), a középső édes-

vízi-csökkenésvízi (síktengerparti-nyíltlagúnás), míg a felső csökkenésvízi, kis részben tengeri környezetben keletkezett. Az éghajlat meleg és párás volt.

A mecseki üledékgyűjtő erősen aszimmetrikus formájú félárok szerkezet. A késő-permtől a krétaig tartó üledékciklus során a terület folyamatosan süllyedt és töltődött fel. Az alsó-triász képződmények monoklinális szerkezete a déli medencerészek erősödő süllyedése miatt a ladin emeletben elkezdett aszimmetrikus formát felvenni. A ladinban a hegység mai déli előtere, valamint az északi granitoidokból álló terület szárazulattá vált, kiemelkedett és az üledékgyűjtő K felé nyíló öböllé vált. A területet É-ről és Ny-ról granitoidok és kevés metamorfit határolták, ezek anyaga a déli területek mészköveivel együtt szolgáltatva a törmelékes képződmények anyagát. A fő szállítási irány É-ről D-re irányult. Ezt a formát a szinemuri korig megőrizte. Az üledékgyűjtőt az idő előrehaladtával egyre többször öntötte el a tenger és a késő-szinemuriban sekélytengerré vált (NAGY E. 1969; NAGY E. & NAGY J. 1969).

A mecseki liász kőszén fekete, ragyogó, gyenge fényű és fénytelen sávok váltakozásából áll.

A mecseki kőszénhamuban legfigyelemreméltóbb a Be, Ge, Zr koncentrációja, de ezek mellett a Ni, Cr, V, Ga mennyisége is említést érdemel. CSALAGOVITS & VÍGHNÉ FEJES (1969) a geokémiai megfigyeléseket 494 mintára alapozták. A kőszénhamuból származó Be-átlagok a jó minőségű kőszénben elért maximum után csökkennek, majd a meddő felé (kőszénagyagok) ismét magas értéket mutatnak (utóbbiról részletes vizsgálat nem készült).

A Be, Ge, Zr területi változására jellemző, hogy mindhárom átlaga DNy, vagyis Pécsbányatelep felől ÉK (Szászvár-Nagymányok) felé növekszik (10. táblázat). Ebből következik, hogy a lepusztulási terület É-ÉK felé lehet. A nyomelemek ezen terület gránitos kőzeteiből, főként azok pegmatitos kifejlődéseiből származhatnak. A Li kis mennyiségét annak nagy migrációs készségével és tengeri üledékekbe való távozásával lehet magyarázni. A kőszéntelepek részterületein mért átlagok erősen változóak lehetnek. A legnagyobb dúsulás Komló, Szászvár, Máza, Nagymányok (Komló: átlagosan 320 ppm, északi pikkely: 430 ppm) területén valószínűsíthető. A Be gyakorisági hisztogramján két maximumérték jelölhető ki, egy a pécsbányatelepi kőszén Be-szegénységével összefüggő negatív anomália (60 ppm) és egy magasabb értékekből kirajzolódó maximum (430 ppm). A kőszénre vonatkoztatott Be-tartalom 20–70% hamutartalom mellett stagnál, előlött vele együtt emelkedik. A kőszénösszetevők közül a Be és a Ge leginkább a vitritben dúsulnak. A kőszénhamura vonatkoztatott Be-tartalom kevés hamutartalom esetén elért maximuma után csökken, azután az elmeddülő szén felé ismét maximumot mutat. Míg a Ge a kőszéntelep alsó és felső részén, a meddő

határánál jelentkezik, addig a Be maximuma a középső részekben található. Szemben a főképp diagenetikus felhalmozódó Ge-mal a Be főleg szingenetikus eredetű, diagenetikus felhalmozódása kevésbé kifejezett. Szingenetikus a szenes agyagokban dúsul, mivel a lápokon átáramló víz hozza a Be-ot, de növeli az agyag mennyiségét is. Diagenetikus felhalmozódott Be-mal egyenletes eloszlásban a jó minőségű kőszenekben találkozhatunk (CSALAGOVITS & VÍGHNÉ FEJES 1969).

Helyszín	mintaszám	min. átlag	max. átlag	mértani átlag
Pécsbányatelep	27	13,8	13,8	13,8
Pécsszabolcs-Rücker	26	280	406	337
Pécs-Vasas	9	400	400	400
Zobák-Komló	104	300	340	320
Szászvár-Nagymányok	42 és 120	365	510	430

Helyszín		mintaszám	max.	átlag (g/t)
András-akna	Be kőszénből	26	500	146
István-akna	Be kőszénből	13	500	400
Petőfi-akna	Be kőszénből	9	500	400
Zobák-akna	Be hamuból	65	1600	675
Szászvár	Be kőszénből	15	1000	360
Nagymányok	Be hamuból	15	1600	600

10. táblázat. A mecseki feketekőszén Be-tartalma részterületenként
CSALAGOVITS & VÍGHNÉ FEJES (1971) és NAGY E. (1964) alapján

A mecseki fonolit rokon kőzetei, a Somlyón, Szamárhegyen, Mázhely-völgyben található fonolit, teschenit, karbofonolit és karbonátit Be-tartalma meghaladja a földkéreg átlagát 19–32 ppm közötti értékekkel (VICZIÁN 1970).

A mecseki gránitok Be-tartalma FÖLDVÁRINÉ VOGL (1968) szerint alig haladja meg a clark-értéket, és jóval alatta marad a velencei-hegységének (ld. ott).

Bauxitok

A hazai bauxitokból 155 mintából készítettek kvantitatív nyomelemvizsgálatokat melyek berilliumot is tartalmaztak. Területekre lebontva az iszkaszentgyörgyi, a gánti, a halimbai, a nyírádi bauxitokat vizsgálták. Átlagosan 30 ppm körüli értékeket kaptak kis szórással. A halimbai bauxit Be-tartalma a legmagasabb, 40 ppm. A timföldgyártás során nem, viszont

a vörösiszapban feltehetően a kétszeresére dúsul. A bauxitok Be-tartalma vélhetően erősen elmarad a mecseki és a dorogi szenekétől (GAGYI-PÁLFFY 1962).

Dunántúli-középhegységi eocén szenek

A dunántúli eocén kőszenek Be-tartalmát az 1960-as években vizsgálták a következő területeken: Dorog környéke, Mány környéke, Tatabányai-medence, az oroszlány-pusztavámi és a móri fűrésok, a balinkai és a dudari területek. Az aknaterületek és a mélyfűrésok vizsgálata a Be-tartalom horizontális változására nézve is információval szolgált.

A dorogi terület átlaga 22 ppm, a legnagyobb érték a csolnoki és a mogyorósi mélyfűrésnél adódott (250 és 160–200 ppm). Mány környékén csupán néhány mélyfűrésből elemeztek mintát, így horizontális változást nem tudtak térképezni. Az oroszlány-pusztavámi terület kőszénösszlete 7–9 m vastag, az anyagszállítási irány DNy-ÉK-i. Utóbbi térség déli-délnyugati részén, ahonnan a törmelékanyag jutott a lápba, a legmagasabbak a Be-átlagok. A balinkai területen végzett nagyszámú fűrés alapján kijelenthető, hogy a Be az egykori láp szegélyein dúsul. A kőszenek hamuján kívül megvizsgálták a szenes agyagok, agyagok és agyagmárgák összetételét is. A meddő kőzetek Be-koncentrációja sem elhanyagolható, mivel átlagosan 10–47 ppm között mozog. Ez alapján feltételezhető, hogy a Be felhalmozódását a lápba jutó törmelékanyag jelentős mértékben elősegítette. ÓDOR (1971) adatai alapján az összes terület közül a tatabányai emelkedik ki a Be-tartalmával (11. táblázat).

Helyszín	Be-átlag (g/t)
Dorog	22
Mány	52
Tatabánya	84
Oroszlány	30
Pusztavám	46
Móri fűrésok	42
Balinka	47
Dudar	5

11. táblázat. A dunántúli eocén kőszenek kőszénhamura vonatkozó Be-átlagai ÓDOR (1971) alapján

A szenek hamutartalma és a Be-tartalom között összefüggés áll fenn. A 20% alatti hamutartalmú kőszenekben kevesebb a Be, mint a 20–40% hamutartalmúakban. 40% fölötti hamutartalom esetén is csökkenés tapasztalható. A szervesanyag dúsító hatása a Be esetében

nem egyértelmű, mivel az a csökkenő hamutartalommal együtt csökken. A Be mennyiségének csökkenése észak felé kapcsolatban állhat a vízáramlások megszűnésével és a nyugodt, stabil környezettel, amely a hamutartalom csökkenésével is egybeesik. A kőszénre kiszámított Be-értékek alacsonyabbak a hamu Be-koncentrációjánál: az egész terület átlaga 10 ppm. A maximum (22 ppm) a tatabányai területen található (ÓDOR 1971).

Recsk

A recski, paleogén szubvulkáni andezittest és teléreinek nyomelemei közül BAKSA (1975) a Be-ot is mérte. A szubvulkáni andezit, a szubvulkáni andezittelér, a szubvulkáni propilites andezit és az asszimilációs breccsa Be-tartalmáról készítettek elemzéseket (összesen 195 minta). A négy közettípus Be-koncentrációja elhanyagolható, átlagosan 9 és 12 ppm között található.

A Be szempontjából hasonló a helyzet CSILLAG (1975) eredményei szerint is. A magmás hatásra átalakult képződményekre kiterjedő vizsgálat a különféle szkarnokat, breccsákat, andeziteket és egyéb kőzeteket érintette. A Be-átlagok 4–15 ppm-nek adódtak. A legmagasabb átlag az gránátos-piroxénos endoszkarnban és két exoszkarn változatban tapasztalható. Maximális értéket a szericites másodlagos kvarcitban mértek (88 ppm), míg a szkarnok maximuma sem marad el ettől határozottan.

Velencei-hegység

A Velencei-hegység különböző gránittípusai közül FÖLDVÁRINÉ VOGL (1968) alapján elsősorban a mikrogránitokban dúsul a Be (átlagosan 27 ppm). A Be-ot főként a plagioklász és a biotit hordozza. A berillium dúsulása a gránitban a Sági-major környékén az akár 10%-ot is meghaladó biotit és plagioklász relatív felszaporodásának következménye („biotit slíres gránit”). A gránit biotitjának átlagos Be-tartalma 5–170 ppm, a Li, a Nb és az Y is dúsul benne.

A pegmatitlencsék közül a zónás felépítésű, ortoklász és kvarc mellett plagioklászt, turmalint, biotitot, amfibolt, gránátot, füstkvartcot, ametisztet és muszkovitot is tartalmazó változatok olykor 200 ppm Be-ot is magukba zárhatnak. A másik, csak kvarcból és ortoklászból álló kifejlődés nem mutat ritkalemezdúsulást (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1968). Zónás felépítésűek például a Sukoró községtől keletre található, ÉK-DNy csapású fűzrszerűen elhelyezkedő pegmatitlencsék. Ezek a kőzettestek ÉNy-DK csapású biotitos aplittellérhez (mikrogránit) kapcsolódnak. A pegmatit zónás felépítésű, 20–60 cm vastag. A pegmatit fő alkotói a kvarc, az ortoklász és a plagioklász. A kontaktövbe biotitdús gránit tartozik, a külső övet mikrogránit alkotja. A köztes öv külső része turmalintartalmú írásgránit, közepe turmalinmentes írás-

gránit, belső része durvaszemcsés írásgránit. Legfelül aplitszinór húzódik. Az egyes sávok közül a turmalinos és a turmalinmentes írásgránit tartalmaz Be-ot (160–200 ppm). A legtöbb Be-ot a plagioklász hordozza, a kvarcban és az ortoklászban viszont hiányzik (NAGY B. 1967). Nagyobb a Be-koncentrációja, de kisebb a mennyisége a muszkovitnak, a zöld turmalinnak és a kloritos amfibolnak. A pegmatitban a Be mellett a Sc, a Nb és a W is dúsul (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1968).

A pneumatolitos folyamatok termékei közül a Gécsi-hegy turmalinos kvarcteléreiben a Be koncentrációja gyakran eléri a 200–250 ppm-et.

A hidrotermás fázisban is megtalálható a fluoritban a Be Y-mal együtt (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1968, 1971). A Velencei-hegység ÉNy-i részén, a pátkai, kőrákás-hegyi bányában galenitet-szfaleritet és fluoritot termeltek. Ezen a helyen polimetallikus (fluoritos) ércesedést befogadó sejtes kvarctelér települ egy önállóan látszó gránittestben. Két ércetest volt a bányászat szempontjából érdemes. Az ércesedés breccsás szerkezetű, ritkán szalagos, több cementgenerációval. Az érc gyakran kokárdás megjelenésű, a kvarc- és gránitfragmentumokat szfalerit-galenit szegélyezi. Az ércetek felső részén kvarc-galenit-szfalerit, az alsó részén pedig kvarc-galenit a jellemző (KUN 1989). Három Pátkáról származó fluoritmintában 250–600 ppm Be-ot mértek (NAGY B. 1980). A szűzvári fluoritbányában a halványzöld fluoritban Y-ot és Be-ot mutattak ki (JANTSKY 1957). A pátkai ércbánya kvarcából és fluoritjából bizonytalan (<160 ppm) Be-koncentrációt mutattak ki (NAGY B. 1980).

Nagybörzsöny

A nagybörzsőnyi, miocén korú vulkáni működés alatt kezdetben gránátos amfibolandezit, majd nagy mennyiségű piroxénos amfibolandezit és agglomerátum keletkezett, amelybe amfibolandezit és amfiboldácit nyomult. Az ércesedés befogadó köze az utóbbiból képződött propilitesedett dácit, valamint az azt áttörő telérszerű amfibolandezit. A forróvizes oldatok a felszín felé zárt rendszerben működtek, a nagyobb nyomás miatt a telérekben turmalin is előfordul. Az ércesedés szabálytalan, fészkes, impregnációs megjelenésű. Az ércsványok kiválása két fő szakaszban ment végbe. A korábbi véleményt, miszerint a pirrotin, marmarit, kalkopirit magasabb hőmérsékletű szakaszban, a rá következő nemesfemes (Au-Ag) szakaszban arzenopirit, galenit, bizmutásványok jöttek létre, NAGY B. (1969) vizsgálatai megdöntötték, mert épp az arzenopirit szakasz tartalmazza a magas hőmérsékletű nyomelemeket (pl. W, Bi, Co, Ni, U, Ag, Be).

A nagybörzsőnyi hidrotermás ércesedés geokémiai vizsgálata során több helyszínről előkerültek olyan minták, amelyek számottevő mennyiségű Be-ot hordoznak. Az Altáró-há-

nyóból származó pirrhotinos érc (21 ppm), finomszemcsés „kvarcit” (51 ppm) és ércimpregnációs „bontott” andezit (100 ppm), valamint az Alsó Rózsa-táró szfalerites, pirites érce (200 ppm) esetén mértek magas Be-koncentrációt (NAGY B. 1969).

Tokaji-hegység

A Tokaji-hegység déli felén található kőzetek közül jelentős részt tesznek ki a tavi keletkezésű szarmata kovaüledékek. VETŐ (1971) szerint Be-dúsulás (számos más elemmel együtt) jelentkezik a Tállya és Mád közé eső vulkáni kőzetek és a Mádhhoz közeli limnikus kőzetekben. A Mád és Rátka közé eső terület tavi összletében a Be maximuma a hévforrásos centrumok közelében adódott (akár 60 ppm), itt is az agyagásványos magas SiO₂-tartalmú kőzetek területére eső kevésbé átalakult montmorillonitos, devitrifikált kőzetekben. Az itt található telérek közül a kovás-karbonátos volt kiemelkedő. A szerző az erdőbényei területre eső 7 mélyfúrás anyagairól közölt konkrét értékeket, melyek közül a riolituffában tapasztalta a legmagasabb Be-koncentrációt (30 ppm-et). A bentonit, a kovaföld és a tavi összlet 16–18 ppm közötti átlaggal jellemezhető.

Kutatási javaslatok

Áttekintve a fent összegzett magyarországi ismert berillium-előfordulásokat, az ország geológiáját, valamint a világ bányászatát is figyelembe véve, három terület rajzolódik ki, ahol érdemes a továbbiakban a berillium kutatásával foglalkozni hazánkban. Ezek a Bükk-szentkereszt és Bükk-szentlászló között elhelyezkedő anomália, a mecseki szenekhez és a mecseki felső-triász törmelékes kőzetekhez kapcsolódó berillium-akkumuláció, valamint a Pátka–Szűzvári területen található fluorithoz kötődő berilliumdúsulás.

A bükk-szentkereszt területén a kutatás, amely feltárta a berillium dúsulását, elsődlegesen urántelepek megtalálását célozta, így a berillium csak mintegy kísérő, mellékes elem lett figyelembe véve. Ezen a területen érdemes lenne, egy konkrétan a berilliumot célzó kutatást lefolytatni, hogy tisztázni lehessen olyan esetlegesen jelen lévő foszforhoz, és/vagy fluorhoz kötődő berilliumdúsulásokat, melyekhez nem feltétlenül kapcsolódik radioaktív (U, Th) elem dúsulás, így nem képezték korábbi vizsgálatok tárgyát. A területen lévő kőzet adaláros szericités zónája – mely hordozza a Be-dúsulást – epitermás kölcsönhatások hatására alakult ki, és nem zárható ki az a feltevés, miszerint a bükk-szentkereszt és a fényeskő-völgyi foszfáttartalmú előfordulásokat ugyanaz a folyamat hozta létre. A fényeskő-völgyből nem állnak rendelkezésre nyomelemzési adatok (Be vagy nemesfémek), ezért annak vizsgálata indokolt. Ezen túl célszerű a tágabb területet bejárni, hasonló foszfátos ásványtársulásokat keresve.

A mecseki szenek Be-tartalmának vizsgálata feltétlenül indokolt, összekapcsolva azt a szenek germánium tartalmának vizsgálatával. Az itt kimutatott berillium-tartalom figyelemre méltóan dúsul a szénpernyékben, ahol több száz ppm-es koncentrációval jelentkezik. Az esetlegesen a szénből, szén meddőjéből, vagy az elégetett szén után visszamaradó pernyéből kinyert berillium olyan hozzáadott értéket képviselhet a szén ára mellett, ami lényegesen gazdaságosabbá teheti a termelést, és megnövelheti a kitermelésre érdemes ásványvagyon.

A Mecsek hegység felső-triász törmelékes kőzetei berilliumra nézve az egyik legdúsabbak korábbi elemzések alapján, így ezek továbbkutatását célszerű lenne elvégezni.

A Pátka – szűzvári terület nem csak berilliumdúsulás szempontjából érdekes, hanem további „kritikus elemek” is perspektivikusak, így a fluorit és a ritkaföldfémek is. A bányából származó fluoritoknak jelentős Be-tartalma ismert korábbi vizsgálatok alapján. Ezen területen az RFF-ek, a fluorit és a berilliumhordozó fázisok kutatását együtt, komplexen érdemes elvégezni, mert az esetlegesen külön-külön nem műrevaló termékek együttesen nagyobb gazdasági potenciált képviselnek.

Irodalomjegyzék

- ÁRKAI P. 1973: Pumpellyite-prehnite-quartz facies Alpine metamorphism in the Middle Triassic volcanogenic-sedimentary sequences of the Bükk Mountains, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica* **17/1-3**, 67–83.
- ÁRKAI P. 1983: Very low- and low grade Alpine regional metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium. *Acta Geologica Hungarica* **26/1-2**, 83–101.
- AVALONRAREMETALS.COM 2013: URL: http://avalonraremetals.com/rare_earth_metal/rare_metals/beryllium. Letöltés: 2013.03.23.
- BAKSA CS. 1975: A recski mélyszerinti szubvulkáni andezittest telérei. *Földtani Közlemények* **105**, 612–624.
- BARTON M.D. & YOUNG S. 2002: Chapter 14: Non-pegmatitic Deposits of Beryllium: Mineralogy, Geology, Phase Equilibria and Origin. In: Grew E. S. (ed.): Beryllium: mineralogy, petrology and geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **50**, 591–691.
- BERESOURCES.CA 2009: URL: <http://www.beresources.ca/AboutBeryllium/BerylliumPrices.htm>. Letöltés: 2013.03.23.
- BOLAND M.A. 2012: Beryllium – Important for National Defense. Fact Sheet 2012–3056. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, 2 p.
- BUCKINGHAM D.A., CUNNINGHAM L.D., SHEDD K.B. & JASKULA B.W. 2012: Beryllium Statistics. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, 4 p.

- CUNNINGHAM L.D. 2003: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 34–35.
- CUNNINGHAM L.D. 2004a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 32–33.
- CUNNINGHAM L.D. 2004b: 2003 Minerals Yearbook, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, **I. Metals and Minerals**, 7 p.
- CUNNINGHAM L.D. 2004c: Beryllium Recycling in the United States in 2000. Fact Sheet 2012–3056. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, Circular 1196-P, 17 p.
- CUNNINGHAM L.D. 2005: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, p. 32–33.
- CSALAGOVITS I. 1967: A mecseki triász ritkafémvizsgálata. Magyar Állami Földtani Intézet. *Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 40 p.
- CSALAGOVITS I. & VÍGHÉ FEJES M. 1969: A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete, Földtan – Geokémia. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **51/2**, 517–593.
- CSÁKI F. & CSÁKI F.-NÉ 1973: Összefoglaló jelentés a bükkszentkereszti kutatási területen 1969–1973 között végzett kutatómunkáról. Mecseki Érckutató Vállalat. Jelentés. *Kézirat. Mecsekérc Zrt. Adattár, Kővágószőlős*, 289 p.
- CSILLAG J. 1975: A recski terület magmás hatásra átalakult képződményei. *Földtani Közlöny* **105**, 646–671.
- DILL H.G. 2010: The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews* **100**, 1–420.
- EVENSEN J.M. & LONDON D. 2002: Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66/12**, 2239–2265.
- FEHÉR B. (ed.) 2009: *Ásványkalauz*. Minerofil Kiskönyvtár V. Magyar Minerofil Társaság, Miskolc, 624 p.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1968: Az országos területi ritkafémkutatás 1966. évi eredményei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1966**, 291–314.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1970: Összefoglaló értékelő jelentés a területi ritkaelemkutatás tájékoztató jellegű kutatási fázisának eredményeiről. *Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest* 97 p.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1971: Beszámoló a Geokémiai Osztály 1969. évi munkájáról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 485–492.

- GAGYI PÁLFFY A. 1962: A járulékos és nyomelemek kutatásának helyzete Magyarországon. KGST Színesfémkohászati Kormánybizottság Nehézszínes és Ritkafémtermelési Albizottság. Jelentés. *Kézirat. Herman Ottó Múzeum Ásványtára, Miskolc*, 43 p.
- JANTSKY B. 1957: A Velencei-hegység földtana. *Geologica Hungarica series Geologia* **10**, 170 p.
- JASKULA B.W. 2009a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 30–31.
- JASKULA B.W. 2009b: 2007 Minerals Yearbook, Beryllium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 7 p.
- JASKULA B.W. 2010a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 28–29.
- JASKULA B.W. 2010b: 2008 Minerals Yearbook Beryllium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 8 p.
- JASKULA B.W. 2011a: Mineral Commodity Summaries Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 28–29.
- JASKULA B.W. 2011b: 2009 Minerals Yearbook, Beryllium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 9 p.
- JASKULA B.W. 2012a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 28–29.
- JASKULA B.W. 2012b: 2010 Minerals Yearbook, Beryllium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 9 p.
- JASKULA B.W. 2013a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 28–29.
- JASKULA B.W. 2013b: 2011 Minerals Yearbook, Beryllium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 8 p.
- JASKULA B.W. 2013c: Metal Prices in the United States Through 2010, Beryllium. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2012–5188*, 13–14.
- KLEIN, C. & DUTROW, B. 2008: *Dana's manual of mineralogy*. 23th edition. Wiley and Sons Inc., New York, 675 p.
- KUN B. 1988: *25 éves az Országos Érc- és Ásványbányák*. OMBKE Bányászati Kiadóiroda, 311 p.
- LESS GY., KOVÁCS S., PELIKÁN P. (ed.), PENTELÉNYI L. & SÁSDI L. 2005: *A Bükk hegység földtana*. Magyar Állami Földtani Intézet, 284 p.
- MATOS G.R., CUNNINGHAM L.D. & SHEDD K.B. 2005: Beryllium End-use Statistics. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, 3 p.

- NAGY B. 1967: A sukorói turmalinos pegmatit-előfordulás ásványközettani, geokémiai vizsgálata. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1965**, 507–515.
- NAGY B. 1971: Jelentés a nagybörzsőnyi hidrotermális ércesedés geokémiai vizsgálatáról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 245–269.
- NAGY B. 1980: Adatok a velencei-hegységi és szabadbattyáni ércesedések és ércindikációk ásványparageneziséhez és geokémiájához. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1978**, 263–275.
- NAGY E. 1969: A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete, Földtan – Ősföldrajz. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **53**, 289–319.
- NAGY E. & NAGY J. 1969: A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete, Földtan – Rétegtan. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **53**, 261–289.
- ÓDOR L. 1971: A dunántúli eocén kősenek Be-tartalmáról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 123–131.
- SHAW D.R. & BERNOLD S. 1966: Beryllium Content of Volcanic Rocks. *Contributions to geochemistry, Geological Survey Bulletin* **1214-c**, 1–11.
- SHEDD K.B. 2005: 2004 Minerals Yearbook, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 5 p.
- SHEDD K.B. 2006a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 34–35.
- SHEDD K.B. 2006b: 2005 Minerals Yearbook, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 7 p.
- SHEDD K.B. 2007a: Mineral Commodity Summaries, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 30–31.
- SHEDD K.B. 2007b: 2006 Minerals Yearbook, Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, I. Metals and Minerals*, 7 p.
- SHEDD K.B. 2008: Mineral Commodity Summaries Beryllium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 34–35.
- SZABÓ I. & VINCZE J. 2013: A bükkszentkereszti riolit (kvarcporfir)-tufa Mn-ércesedéssel társult U-Be tartalmú foszfátásványosodása. *Földtani Közöny* **143/1**, 3–28.
- SZAKÁLL S., KRISTÁLY F., ZAJZON N., NÉMETH N. & FEHÉR B. 2011: Másodlagos foszfátok és szulfátok a diósgyőri Fényeskő-völgy kovásodott metariolitjában. *Hermann Ottó Múzeum Évkönyve* **50**, 35–46.
- VETŐ I. 1971: A Tokaji-hegység szarmata hévforrástavi képződményeinek ritkaelem-indikációi. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 477–485.
- VICZIÁN I. 1970: Adatok a mecseki fonolit geokémiájához. *Földtani Közöny* **100**, 311–314.

- WALSH K.A. & VIDAL E.E. 2009: Sources of Beryllium. *In*: WALSH K.A. *Beryllium Chemistry and Processing*. American Society of Metals International, 19–26.
- WEPLI.GTK.FI 2012: URL: http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php. Letöltés: 2012 12.21.
- WHITE W.M. 2007: *Geochemistry*. John Hopkins University Press, 701 p.

FLUORIT

HORVÁTH RÉKA*, MÁDAI FERENC, DOBOS TÍMEA

Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: horvathreka88@gmail.com

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A fluorit tulajdonságai	40
A fluorit geokémiai tulajdonságai	41
A fluorit teleptani dúsulási lehetőségei	41
Teléres megjelenésű fluorit	42
Sztratiform és rétegzett telepek	42
Kontaktzónák menti fluorittelepek	42
Érhálós fluorit felhalmozódás	42
Karbonatitokhoz és alkáli magmás testekhez kötött dúsulás	42
Pb-Zn ércesedéshez kötődő dúsulás	43
Törmelékes fluoritdúsulás	43
Bányászati, világkereskedelmi adatok	43
Alkalmazás, felhasználás	47
Magyarországi fluoritbányászat, lelőhelyek és indikációk	48
Velencei-hegységi fluorit	49
A velencei-hegységi fluoritbányászat	51
Gyöngyösoroszi	52
Parádsasvár	52
Recsk mélysztint	52
Pécsely	52
Csővár	53
Budai-hegység	53
Keszeg	53
Alsótelekes	53
Összefoglalás, kutatási javaslat	53
Irodalomjegyzék	54

A fluorit tulajdonságai

A fluoritot az ókor óta díszítésre használták. A XV. századtól olvadáspontot csökkentő segédanyagként kezdték alkalmazni. Agricola a latin folyini, „fluere” szó után nevezte el fluoritnak, majd jóval később, 1868-ban J. D. Dana, mineralógus használta először hivatalosan a fluorit elnevezést (MINERALS.USGS.GOV 2013). A fluorit, vagy más néven folypát a halogenidek csoportjába tartozik. A tiszta fluorit szerkezetében mintegy 51,1 m% Ca és 48,9 m% fluor található (MILLER 1993).

Az ásvány színe a képződési körülmények függvényében igen eltérő lehet. Alacsonyabb hőmérsékleten világosabb színű változatai képződnek, míg a pegmatitos-pneumatolitos fázisban képződött társaik teltebb színnel rendelkeznek. Más vélemények szerint az ásvány színét a fluorit rácsába beépülő egyes nyomelemek befolyásolják, de ezt a velencei-hegységi fluoritokon bizonyítani nem sikerült (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1975). Ismertek színtelen, citromsárga, kék, lila, zöld, rózsaszín, vörös, kékes és lilás fekete, illetve barna színű változatai (KOCH & SZTRÓKAY 1967).

A fluorit gyakran jelenik meg kvarc, barit, kalcit, galenit, sziderit, cölesztin, szfalerit, kalkopirit, egyéb szulfidok és foszfátok társaságában. Masszív, szálas illetve földes megjelenési formái ismertek (MILLER 1993).

Fluoreszcens tulajdonsággal rendelkezik, mely jelenség a fluorit ásványról kapta a nevét. A fluorit fontosabb fizikai tulajdonságait az 1. táblázat mutatja be.

Ásvány	Fluorit
Képlete	CaF ₂
Sűrűsége (g/cm ³)	3,15
Keménysége	4
Hasadása	szabályos hexakiszoktaéderes
Olvadáspontja (°C)	1378
Színe	zöld, ibolya, sárga, ritkán színtelen
Fénye	gyenge üvegfényű
Egyéb tulajdonsága	fluoreszkál

1. táblázat: A fluorit főbb tulajdonságai

A fluorit geokémiai tulajdonságai

A fluorid ion erős elektronegativitása (3,98) miatt rendkívül reakcióképes, az ásványokban anionként jelentkezik. A F⁻-ion mérete (1,33 Å) közel azonos a OH⁻- és az O²⁻- anionok méretével, ezért nagyon sok ásványba (apatit, muszkovit, lítium-csillám, biotit, topáz, turmalin, metamorf amfiból) helyettesítőként beléphet (SZÁDECZKY-KARDOSS 1955, FÖLDVÁRINÉ VOGL 1975). A fluor gazdaságilag legjelentősebb ásványa a fluorit (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1975), mely 48,9% fluort tartalmaz.

A fluorit többféle magmás folyamathoz kapcsolódva képződik, főleg savanyú magmatitokhoz kötődve. Minél savanyúbb egy magma, annál több fluort tartalmaz, az ultrabázisos kőzetekben 100 g/t körüli koncentrációban van jelen, míg a savanyú gránitokban ez az érték az 1–2%-ot is elérheti. A mélységi magmás eredetű fluoritképződés főleg gránit intrúziókhoz, pegmatitokhoz kötődik, de karbonatitokban, alkáli intrúziókban is felhalmozódik (DILL 2010). Ekkor általában ritkaföldfém-dúsulás kíséri a fluoritot (DILL 2010, RUNDKVIST 1986). Vulkáni tevékenységhez – főleg trachandezites, riolitos – kötődve polimetallikus ércesedés kíséretében jelentkezik teléreket (Pb-Zn-Ba), vagy sztratiform- dúsulásokat (Pb-Zn-Ba-Cu) alkotva.

A fluorit az utómagmás folyamatok során széles hőmérsékleti tartományban (500–70 °C), főleg a pneumatolitos és hidrotermás fázisban képződhet (KOCH & SZTRÓKAY 1967, FÖLDVÁRINÉ VOGL 1975). A pneumatolitos fázisban leggyakrabban az ónércesedések kísérő ásványaként gyakori (pl. Cseh-Szász Érchegység), a hidrotermális fázisban telérkitöltésként jelennek meg a gránitos kőzetekben (pl. Velencei-hegység).

Az elsődleges fluorit nyersanyagtelepek jelentős része karbonátos kőzetek környezetében, vagy ezekben képződött (karbonatitok, szkarn, üledékes karbonátok), ahol könnyen hozzáférhető, reakcióképes Ca²⁺ forrás állt rendelkezésre.

Mivel a fluortartalmú ásványok (topáz, fluorcillámok és fluorit) mállási stabilitása általában magas, ezért a fluorit szedimentofil jelleget is mutat, tehát gyakran dúsul üledékes kőzetekben és torlatásványként is megjelenhet. Gyakran halmozódik fel foszfátkőzetekben is, mely formában (fluorapatit) hatalmas mennyiségű fluor nyersanyag áll a világ rendelkezésére (MILLER, 2012b).

A fluorit teleptani dúsulási lehetőségei

A fluorit teleptani megjelenési formáit MILLER (1993) alapján mutatjuk be, kiegészítve a RUNDKVIST (1986) rendszerében közöltekkel. Az egyes szerzők (pl. MILLER 1993, DILL 2010, RUNDKVIST 1986) által kidolgozott rendszerek alapvetően átfednek egymással, de egymástól eltérő lelőhelytípusokat is definiálnak.

Teléres megjelenésű fluorit

Leggyakrabban vető- és nyírózónákban fordul elő lencsétet, vagy teléreket alkotva. A hasadékköltések jól elkülönülnek a környező meddő kőzetektől. A telérek előfordulhatnak magmás, metamorf és üledékes kőzetekben egyaránt. Főleg vulkanitok képződéséhez kötődik, a befoglaló kőzetek hidrotermás átalakulási zónájában. Kísérő ásványai kvarc, kalcit, barit, pirit. Ide sorolható – bár egyes szerzők inkább sztratiform képződésének vélik (LEVRESSE et al., 2003) – a világ legnagyobb fluorit lelőhelye, a mexikói Las Cuevas, melyből 73–95% ércartalom mellett évi 1 millió tonnánál többet termelnek.

Sztratiform és rétegzett telepek

Karbonátos összletek egyes rétegeiben helyettesítő ásványként megjelenhet fluorit. A helyettesítés többnyire vetőkkel harántolt rétegek esetében gyakori jelenség. Gyakran homokkő, agyapala vagy agyag fedőrétegek kísérik. A fluort vulkanogén folyamatok szolgáltatják, általában Pb-Zn-Ba ásványok kíséretében jelentkezik (MVT típusú ércesedés). Példaként az Illinois-Kentucky fluorit-körzetet kell megemlíteni, mely 1970-ig az USA fluorit termelésének háromnegyedét adta.

Kontaktzónák menti fluoritlepek

Karbonátos és savanyú magmás kőzetek kontaktusán, a kontaktzóna mentén gyakran jelenik meg fluorit. Felhalmozódása nem feltétlenül a kontaktmetamorfózis során történik. A magmás test benyomulása után, a magmás test és a mészkő kontaktzónája mentén migráló fluidumok a mészkövet oldják, a fluidumból kicsapódó ásványok a kontaktzóna mentén halmozódnak fel, így módon nagy mennyiségű fluorit képződhet. A fluorit kísérő elemei ebben a típusban W-Sn, Pb-Zn. Példaként említhető a Lost River lelőhely (Alaska, USA).

Érhálós fluorit felhalmozódás

A fluorit nyíró- és breccsazonák mentén érhálózatos kitöltésként is megjelenhet. Jellemzően ritkaföldfém-dúsulással (Be-Nb-Ta) együtt jelentkezik. A Bushveld komplexum gránitjában, szill-jellegűen elkülönült testeket stockwerkszerűen hálóz be. Jellemző példái a dél-afrikai Buffalo és Vergenoeg bányák, vagy az oroszországi Voznyeszenszkoje.

Karbonatitokhoz és alkáli magmás testekhez kötött dúsulás

Fluorit dúsulhat karbonatitok és alkáli magmás testek szegélyén. A fluoritnak ez a típusú dúsulása gazdaságilag kevésbé jelentős. Az ércetek a magmatitok és a befoglaló kőzetek

határán lencsákat, fészkeket, esetleg teléreket képeznek. RUNDKVIST (1986) e típuson belül négyféle telepet különít el:

- Be-fluoritos, savanyú alkáli magmatitokhoz kötődve, példája a Thomas Range lelőhely (Utah, USA).
- Nb-RFF-fluoritos telepek karbonatitos magmatizmushoz kapcsolódva, példaként említhető a namíbiai Okurusu, vagy az indiai (Gudjarat) Amba-Dongar. Az Okurusu egy karbonatit gyűrű-dájkhoz kötődik, melynek fluorit-tartalma 30-40%.
- Fe-RFF-fluoritos, mely alkáli gabbróhoz, vagy nefelin szienithez kötődik, pl. Mountain Pass (USA).
- Hg-Sb-fluoritos, mely alkáli gabbró testekhez kötődik, pl. San Luis Potosi, Mexikó.

Pb-Zn ércesedéshez kötődő dúsulás

Savanyú vulkanitok képződéséhez kapcsolódó, hidrotermális, teléres ólom-cink ércesedések kísérő ásványaként gyakran jelenik meg fluorit. A mexikói Parral bányában (Dél-Chichuahua) a korábban meddőnek tekintett fluoritot a dúsítási zagyból nyerik ki.

Törmelékes fluoritdúsulás

Kohászati szempontból azok a fluorittelepek a legjelentősebbek, amelyek a fent említett fluorit-tartalmú kőzetek és erek mállásával keletkeznek. A fluoritot befoglaló meddő kőzetek elmállanak, agyagos és homokos anyagú törmelékes reziduum marad vissza. A törmelékes összletben a fluorit dúsulása tapasztalható. Ezek a telepek magukba foglalják a mállott törmelékanyagot és az elsődleges telepek mállással érintett felső részét, akár 30 méter mélységig.

Bányászati, világkereskedelmi adatok

Az ismert földtani vagyon (resource) a világon összesen 500 millió tonnára becsülhető (EUROPEAN COMMISSION 2010). A világ becsült kitermelhető fluoritvagyon (reserve) mintegy 230–240 millió tonna, melynek országonkénti megoszlása a 2. táblázatban és az 1. ábrán olvasható. Európában csak Spanyolorzágnak vannak világméretűben is számottevő (mintegy 6 millió t) készletei, bár a múlt évtizedben még Olaszországban és Franciaországban is nyilvántartottak hasonlóan nagy készleteket.

A világ fluorittermelése az 1970-2003 időszakban 4-5 millió t/év volt, azt követően 5–6 millió t/év-re növekedett (KELLY & MILLER 2011). A legfontosabb fluorittermelő országok és a bányászatuk által 2002 óta évente kitermelt mennyiségek a 3. táblázatban és az 1. ábrán olvashatók. MILLER (2002, 2003b, 2004b, 2006b, 2007b, 2008b, 2010b, 2011b, 2011c,

2012b) szerint a legjelentősebb fluorittermelőkként megnevezett országok Argentína, Brazília, Dél-afrikai Köztársaság, Egyesült Királyság, Egyiptom, Észak-Korea, Franciaország, India, Irán, Kazahsztán, Kenya, Kína, Kirgizisztán, Marokkó, Mexikó, Mongólia, Namíbia, Németország, Olaszország, Oroszország, Pakisztán, Románia, Spanyolország, Tadzsikisztán, Thaiföld, Törökország, Tunézia, USA. Figyelemre méltó az a tény, hogy míg a 2. táblázatban kiemelt országok termelése az összes termelésnek 90–95%-a, addig az ugyanezen országok fluoritkészletének összege az összvagyonnak csak a felét teszi ki.

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Brazília	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a. (64 ⁹)	65 (64 ¹⁰)	65 (26 ¹¹)	25
Dél-afrikai Köztársaság	240	240 (235 ³)	235 (275 ⁴)	275 (240 ⁵)	240 (270 ⁶)	295 (285 ⁷)	340 (316 ⁸)	180 (204 ⁹)	130 (200 ¹⁰)	270 (240 ¹¹)	220
Franciaország	110	110 (105 ³)	105 (90 ⁴)	95 (40 ⁵)	40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kazahsztán	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a. (67 ⁹)	65 (67 ¹⁰)	70 (67 ¹¹)	60
Kenya	95	100	120 (108 ⁴)	110 (100 ⁵)	100 (83 ⁶)	90 (82 ⁷)	100 (98 ⁸)	45 (16 ⁹)	30 (44 ¹⁰)	115 (117 ¹¹)	107
Kína	2450	2450 (2650 ³)	2700	2700 (2750 ⁵)	2750	2750 (3200 ⁷)	3200 (3250 ⁸)	3000 (2900 ⁹)	3000 (3300 ¹⁰)	3300 (4700 ¹¹)	4200
Marokkó	95	95 (75 ³)	80 (81 ⁴)	85 (115 ⁵)	115 (95 ⁶)	95 (90 ⁷)	90 (61 ⁸)	40 (75 ⁹)	80 (75 ¹⁰)	90 (79 ¹¹)	75
Mexikó	640	630 (730 ³)	750 (808 ⁴)	750 (950 ⁵)	950 (938 ⁶)	900 (933 ⁷)	980 (1060 ⁸)	925 (1040 ⁹)	1000 (1070 ¹⁰)	1080 (1207 ¹¹)	1200
Mongólia	200	190	270 (295 ⁴)	350 (370 ⁵)	370 (388 ⁶)	400 (380 ⁷)	400 (380 ⁸)	280 (460 ⁹)	450 (420 ¹⁰)	430 (416 ¹¹)	420
Namíbia	86	85 (79 ³)	81 (105 ⁴)	112 (127 ⁵)	127 (130 ⁶)	130 (118 ⁷)	120 (109 ⁸)	60 (74 ⁹)	110 (95 ¹⁰)	100 (80 ¹¹)	80
Olaszország	50	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Oroszország	190	200 (170 ³)	170	170 (210 ⁵)	210	210 (180 ⁷)	200 (269 ⁸)	210 (240 ⁹)	220 (250 ¹⁰)	250 (260 ¹¹)	150
Spanyolország	130	125 (130 ³)	130 (140 ⁴)	140 (150 ⁵)	150 (132 ⁶)	140 (150 ⁷)	140 (149 ⁸)	110 (140 ⁹)	120 (135 ¹⁰)	140 (124 ¹¹)	120
USA	-	-	-	-	--	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Más országok	240	320 (209 ³)	290	290 (300 ⁵)	300 (294 ⁶)	300 (270 ⁷)	270 (350 ⁸)	250 (180 ⁹)	170 (290 ¹⁰)	300 (200 ¹¹)	190
Összes termelés (kerekítve)	4530	4540 (4750 ³)	4930 (5060 ⁴)	5080 (5350 ⁵)	5350 (5330 ⁶)	5310 (5690 ⁷)	5840 (6040 ⁸)	5100 (5460 ⁹)	5400 (6010 ¹⁰)	6200 (7520 ¹¹)	6850

2. táblázat: A fluorit földtani készletei országonként (millió t-ban kifejezve)

¹MILLER (2003a), ²MILLER (2004a), ³MILLER (2005), ⁴MILLER (2006a),

⁵MILLER (2007a), ⁶MILLER (2008a), ⁷MILLER (2009), ⁸MILLER (2010a), ⁹MILLER (2011a),

¹⁰MILLER (2012a), ¹¹MILLER (2013), n.a.: nincs adat

Jelenleg a világ fluorittermelésének 86%-a 5 országból származik (Kína, Mexikó, Mongólia, Oroszország, Dél-Afrika), melyek közül Kína termelése messze a legjelentősebb (68%), a második helyen lévő Mexikóé pedig mintegy 17%.

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Brazília	n.a.	n.a.	-	-	-	-	-	-	n.a.	n.a.	1
Dél-afrikai Köztársaság	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41
Franciaország	10	10	10	10	10	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kazahsztán			n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Kenya	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Kína	21	21	21	21	21	21	21	21	24	24	24
Marokkó	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mexikó	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Mongólia	12	12	12	12	12	12	12	12	12	22	22
Namíbia	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Olaszország	6	6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Oroszország	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Spanyolország	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
USA	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Más országok	100	100	110	110	110	110	110	110	110	110	110
Összes készlet (kerekítve)	230	230	240	240	240	240	230	230	230	240	240

3. táblázat: A világ fluoritbányászata a 2002-2012 közötti időszakban (ezer t-ban kifejezve)

¹MILLER (2003a), ²MILLER (2004a), ³MILLER (2005), ⁴MILLER (2006a), ⁵MILLER (2007a),

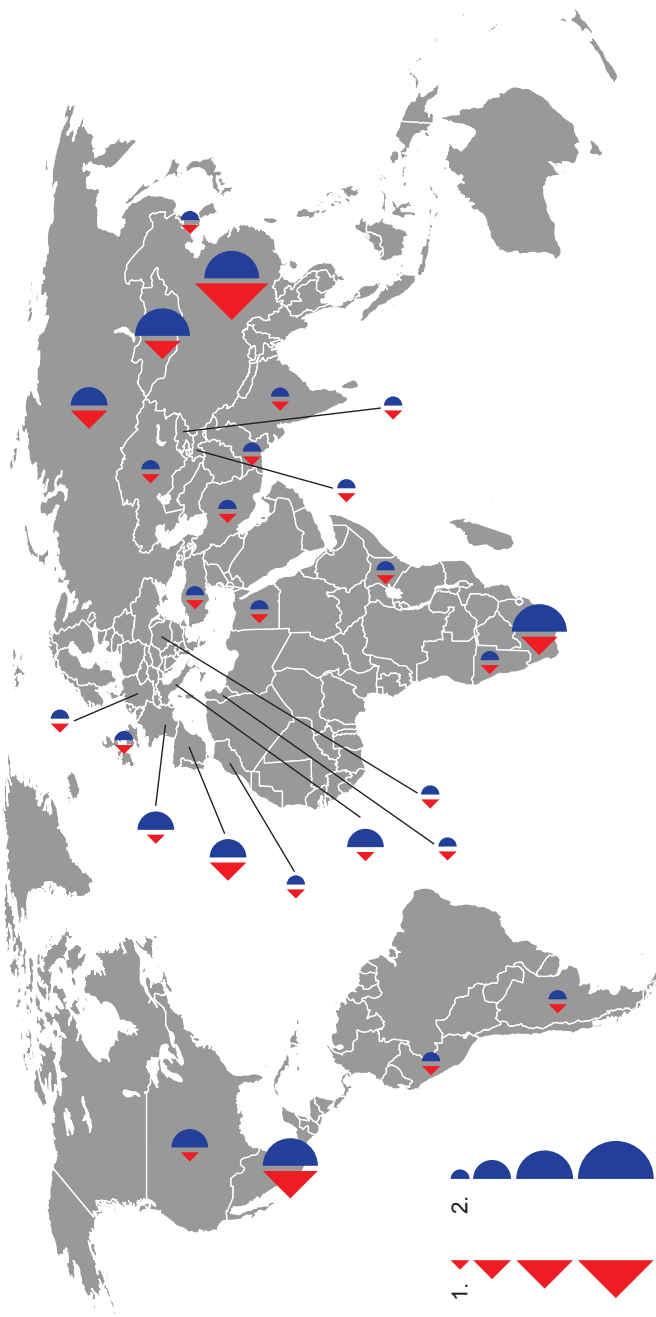
⁶MILLER (2008a), ⁷MILLER (2009), ⁸MILLER (2010a), ⁹MILLER (2011a), ¹⁰MILLER (2012a),

¹¹MILLER (2013), n.a.: nincs adat

A termelés szerkezete országonként változó. Míg Mexikó termelése döntően egy bányából – Las Cuevas – származik, addig Kínáé húsznál is több lelőhelyről, Mongólia, Oroszország és Dél-Afrika termelése országonként 2-3 lelőhelyről származik (ADPRO-STG.COM 2013).

A fejlett ipari országok és a fejlődő országok is biztos nyersanyagellátást szeretnének biztosítani a jövőben, ezért ahol lehet, a hazai lelőhelyeket újraértékelik. Európán belül fluoritos lelőhelyekre irányuló beruházások folynak Bulgáriában, Németországban, Olaszországban (Szardínia) és Svédországban (RISK & POLICY ANALYSTS LIMITED, 2012).

Az európai termelés majdnem 60%-át Spanyolország adta 2007-ben, a többi termelők: Németország 23%, Nagy-Britannia 19%, Törökország 0,4%. Az európai termelés a kereslet 25%-át fedezte, a többi Kínából (27%), Dél-Afrikából (25%) és Mexikóból (24%) érkezett. A fluoritbányászat Nagy-Britanniában 2010 óta szünetel.



1. ábra. A fluorit bányászatának és földtani készleteinek 21. századi nagyságrendje a világ különböző országaiban
1. bányászat, 2. földtani készletek (a jelek mérete ezek nagyságrendjével arányos)

Alkalmazás, felhasználás

A fluoritkoncentrátum tisztasága határozza meg annak felhasználását. A fluoritkoncentrátumot 3 nagy csoportba osztályozzák annak tisztasága szerint (BIDE et al 2011):

- savas (min. 97% CaF_2 , 1,5% CaCO_3 , 1% SiO_2 , 0,03–0,1% S, 10–12 ppm As, 100–550 ppm Pb);
- kohászati (min. 80% CaF_2 , max. 15% SiO_2 , 0,3% S, 0,5% Pb);
- kerámiai (80–96% CaF_2 , max. 3% SiO_2)

A világ termelésének kb. 60%-át hidrogén-fluorid előállítására használják, 20%-át acélgyártási, 10%-át pedig alumíniumkohászati célokra. 4%-ot használnak el a cementgyártásnál, a maradék részt opak üvegek és zománcok gyártására fordítják.

Itt kell megemlíteni, hogy a fluorit, mint a fluor jelenleg gazdaságos nyersanyaga két okból számít kritikus nyersanyagnak. Az alkalmazás sajátosságai miatt a fluor újrahásznosítása erősen korlátozott, jelenleg Európában mindössze 1%-a hasznosítható újra. A másik ok, hogy fontos alkalmazási területeken (CFC) egyelőre nem helyettesíthető biztonságosan más anyaggal (RISK & POLICY ANALYSTS LIMITED, 2012).

A hidrogén-fluorid fontos agrokémiai és gyógyszeripari alapanyag. Használják még hűtőszekrényekhez, teflonbevonatokhoz, elektronikai iparban és uránfeldolgozás során. Fontosabb előállítók: Európa, USA, Kína és Japán.

A klorofluorokarbon (CFC) halogénezett szénvegyület, mint a CFCl_3 vagy a CF_2Cl_2 (melyek a kereskedelemben FREON-ként ismertek, habár ez csak egy márkanév). A CFC-ket széles körben használták az ipari folyamatokban és termelésben: hűtőközegként, oldószerként az elektronikai iparban, habosító és fújó anyagként, aeroszol hajtóanyagként, tűzoltó készülék töltőanyagaként, vegyi oldószerként, zsírtalanító anyagként, a háztartások, épületek számára készült szilárd habszerű szigetelőanyagok alapvető összetevőjeként és az anyagok csomagolásakor szigetelő habként. Széleskörű használatuk oka egyszerű, e teljesen közömbös gázok nincsenek hatással az emberi egészségre, így nem lépnek reakcióba semmilyen természetes vegyülettel, sem a testünkben, sem a troposzférában. Ezért extrém hosszú tartózkodási idővel rendelkeznek és felhalmozódhatnak a levegőben. A Napból kibocsátott UV sugárzás fotokémiaiilag bontja őket, ezért jelentős a szerepe az ózonréteg vékonyodásában (ATMOSPHERE.MPG.DE 2013).

A fluoritot kohászati célokra is felhasználják. Segítségével az acél szennyezőanyagai, mint például a foszfor és a kén eltávolíthatóak. Csökkenti az olvadáspontot és a salak viszkozitását. Alumíniumkohászatban az olvadékfürdő egyik hozzávalója. A nagy tisztaságú fluoritot pedig rozsdamentes acél készítésénél használják.

A fluoritot hasznosítják továbbá hegesztőpálca-bevonatként, opál-üveggént, illetve kamerák és teleszkópok lencséihez, optikai lencsékhez.

A mesterséges kriolitot ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) az alumínium elektrolitikus kinyerésénél ömlesztő-szerként, tejüveghez és zománchoz homályosító szerként, a pirotechnikában és kerámiában, illetve kártevők elleni védekezőszerek előállításához használják. A kriolitot legnagyobb mennyiségben az alumíniumgyártásnál használják fel, olvadáspont csökkentő hatása miatt (ASVANYTAN.NYF.HU 2013).

Az elmúlt években egyre elterjedtebb a fluoropolimerek (pl. teflon) használata számos iparterületen (FLUOROPOLYMER-FACTS.COM 2013): korrózió és vegyi elleállóképessége miatt a vegyiparban, szénhidrogéniparban, papír- és cellulózgyártásban és félvezetők gyártásában használják. A fluoropolimerek 600%-os nyúlásra képesek, szakítószilárdságuk 7500 psi-ig terjed. Ezt a tulajdonságát használják ki vakszok, zsírok, cérnák és vékony szalagok, fogsejlem és egyéb gyógyászati segédeszközök gyártása során. Kis felületi energiája miatt bevonatok készítéséhez, szállítószalagok, szerszámok, fóliák gyártásához használják. A fluoropolimerek UV, látható és IR sugárzásban is áttetszőek. E tulajdonságát használják ki filmek, napkollektorok, szemüvegek, UV-steril csövek, ablakok gyártása során. Nagyfokú ellenálló képességet mutatnak nedvesség, CO_2 , hélium, oxigén, nitrogén és üzemanyag-gőzzel szemben, így félig-áteresztő membránok és szűrők, lélegző szövetek, fóliák, üzemanyag tömlők, tömítések, gyógyszeripari termékek csomagolásának gyártásához is felhasználható. A fluoropolimerek -200 és $+260$ °C közt stabilak, így felhasználják az autóiparban, olaj- és gázipari fúrások során, illetve speciális kábelek gyártásához egyaránt. Hőállóságát kihasználják még a repülő-, hajó- és egyéb tömegközlekedési eszköz gyártásakor. Nagy kopásállóságuk miatt hosszú élettartamú alkatrészek (csapágyak, szivattyúk, dugattyúk) készítéséhez alkalmazzák.

A fluort nitrogén-trifluorid (NF_3) formájában alkalmazzák LCD kijelzők és félvezetők előállításához. Ez a gáz 17 000-szer kártékonyabb az üvegházhatás szempontjából, mint a CO_2 . Ezt a problémát néhány nagyvállalat (Toshiba, Samsung, LG) azzal oldotta meg, hogy a nitrogén-fluoridból fluoridot állít elő, ami az atmoszféra szempontjából kevésbé káros, de magas koncentrációban mérgező hatással van a csontokra, fogakra és a növényzetre (SCIENTIFICAMERICAN.COM 2013).

Magyarországi fluoritbányászat, lelőhelyek és indikációk

Ásványvagyonként figyelembe vehető fluoritot Magyarországon csak a Velencei-hegység keleti részén – Pákozd, Pátka – találtak, melynek felszínhez közeli részét a 20. század máso-

dik felében ki is termelték. Emellett indikációként több mátrai ércesedésben (Recsk-mélyszint, Gyöngyösoroszi, Parádsasvár) jelentkezik, valamint ismertek előfordulásai mészkő-, illetve anhidritösszletekből. Járulékos ásványként megtalálható a mórágyi gránitban is.

A hazai fluorit-lelőhelyek és indikációk földrajzi helyzetét a 2. ábra mutatja be.



2. ábra. A fluorit magyarországi előfordulásai

1. lelőhely felhagyott bányászattal, 2. reménybeli indikációk,
3. egyéb indikációk és nyomok

Velencei-hegységi fluorit

Magyarország legjelentősebb fluorit-előfordulása a Velencei-hegységben található, ahol iparilag is hasznosítható mennyiségben volt jelen ez az ásványi nyersanyag. E fluorit keletkezésének korára vonatkozóan több lehetőség is fennáll. A korábban leginkább elfogadott nézet szerint a területen található fluorit késő-paleozoos korú, a gránitos összlet képződése során jött létre a pneumatolitos és hidrotermás fázisokban. Ugyanakkor nem zárták ki azt sem, hogy a fluorit az eocén andezites vulkanizmushoz, vagy késő-kréta alkáli ultrabázikus, karbonatitos magmás tevékenységhez társul. Benkó (2008) és Benkó et al. 2010) szerint a kvarc-fluorit-polimetallikus telérek triász korúak lehetnek. Ilyen korú magmás kőzetek magában a Velencei-hegységben ugyan nem találhatók, de a közeli Szabadbattyáni és Polgárdi Mészköveket áttörő andezittelérek K/Ar adatai már erre utalnak.

A Velencei-hegység fluoritja 1914 óta ismert, részletes földtani kutatása 1949-ben kezdődött. Hamar felismerték, hogy nyersanyagkutatás szempontjából perspektivikus.

A hegység szinte minden telérében megtalálható hintve a fluorit, de nagyobb mennyiségben csak a pátkai (Szűzvári malom, Kőrakás-hegy) és a pákozdi telérekből, tömzsökből és törések kitöltéseiből ismert (KOCH 1966). Nagyrészt tömötten, vagy szemcsésen hintett formában jelenik meg, csak ritkán fordul elő nagyobb, fenn-nőtt kristályok formájában (KOCH 1966). A legidősebb fluoritok sötétibolya, illetve fekete színűek (KOCH 1966).

A pátkai Kőrakás-hegyen a kvarctelérek lila fluorit-fészkeket tartalmaznak. A berezite-sedett gránit közteztetek esetében a mellékközet is fluoritosodott, a közet hajszáltrepedéseiben vált ki az ásvány, mely a közetnek halványlilas árnyalatot kölcsönöz. Az ebben a közettípusban található telérek általában fluoritban szegények, mivel az ásvány a mellékközetekben vált ki (KOCH 1966). A kőrakás-hegyi telérek fluorittartalma a mélység felé nem növekszik, hanem a telér érces jellegűvé (szfaleritessé) válik (KASZANITZKY 1959). A területen végzett kutatások (KASZANITZKY 1959) kimutatták, hogy a kőrakás-hegyi ércesedés tektonikusan lehatárolt, nem teléres, inkább tömzsös kifejlődésű. A területen három fázisban kristályosodott fluorit: a legidősebb fluorit tömeges megjelenésű, többnyire világoszöld színű, a kvarccal szingenetikusán képződött. A második fluoritgeneráció a szfalerites ércesedéssel egyidős, az érces telérrészekben van jelen, kis mennyiségben. A harmadik generáció az ércesedés után képződött, a kovás és érces szakaszokat átszelő vékony erekben jelenik meg, színe rózsaszínibolya (KASZANITZKY 1959).

A szűzvári fluorittelér bányászattal 500 m hosszúságban volt feltárva. Valójában itt nem egy telérről, inkább lencse alakú fluorittestek egymás után következő sorozatáról beszélhetünk. Ezen a területen a fluorit színe változatos: zöldeskék, zöld, kék, lilás (KOCH 1966). A fluoritban zárványként galenit, cerusszit és opál is előfordulhat. A fekete színű fluorit mikrohasadákaiban kalcit-hajszálerék találhatóak, melyben sötét mangánoxi-hidroxid foltok észlelhetők, ez adja az ásvány sötét színét. A fekete fluoritokban nyomnyi indium is kimutatható volt (KOCH 1966).

A pákozdi fluorit egy töréses övben jött létre, kis szakaszon mutat csupán teléres megjelenést, nagyrészt egy fluorittal és kvarccal impregnált töréses vonulat.

A Tompos-hegy egyik mellékgerincén húzódó kvarctelér középső szakaszán mintegy 80 cm vastag fluoritos sáv húzódik. E kitöltés 87%-át tiszta fluorit tette ki.

A László-tanyai kutatások során kvarcos fluorittelért és egy ezzel párhuzamos csapású tiszta fluoritot tartalmazó telért tártak fel (ÓDOR & SZEREDAI 1964). A területen található fluorit tömegesen, vagy üregekben fenn-nőtt formában jelenik meg. Az ásvány színe szürkés-kék

vagy lilás árnyalatú. Hozzávetőleges hőmérséklet-vizsgálatok alapján a képződési hőmérséklet a pneumatolitos fázis végére, illetve magasabb hőmérsékletű hidrotermás fázisra utal (ÓDOR & SZEREDAI 1964).

A Meleg-hegyen több barittelér is található. Az egyik barittelér szegélyén fluoritkiválást észleltek (FÜLÖP 1990).

A velencei-hegységi fluoritbányászat

A velencei-hegységi érc kutatás 1949-ben kezdődött fluorit reményében, de a 32 m-es kutatóakna galenites-szfalerites ércet talált. 1952-ben egyszerre nyolc helyen kezdték meg a kutatást aknával, táróval, lejtaknával és ezekből hajtott csapásvágatokkal. Fúrásos kutatás helyett bányatérképezéssel szereztek információt (CSEH-NÉMETH 1991).

A legeredményesebb a Pátka környéki kutatás volt, ahol a Szűzvári-malom környékéről altáróval és abból indított lejtaknával tárták fel a telért. A pátkai Kőrakás-hegyen a kutatás lejtaknával indul, amiből a +76 m-es szintről 150 m mély vakaknát hajtottak, ahonnan a haránt- és csapásvágatokat indították 25–40 méterenként (CSEH-NÉMETH 1991). A Pb-Zn érc és a fluorit előfordulása meglehetősen szeszélyes volt, ezért a kutatás és feltárás során viszonylag sűrű vágathálózatot kellett hajtani.

A szűzvári teléreket elsősorban fluorit és kvarc építi föl, a tiszta fluorit 5–92% arányban van jelen. Alárendelten ércásványok (galenit, kalkopirit, fakóérc, szfalerit) is megjelentek, a galenit ezüsttartalma figyelemre méltó. A szűzvári bányászatot technikai problémák miatt szüntették meg, „anélkül, hogy az ércesedést csapás mentén és a mélység felé is kielégítően megkutatták volna” (FÜLÖP 1990). A bánya 1967-es bezárásáig 58 188 t fluoritot és 11 294 tonna színesércet (Pb-Zn) termeltek ki (Ó. KOVÁCS et al 2004). A telér déli szakasza fluoritban dúsabb (Ó. KOVÁCS et al 2004).

A Pátka, kőrakás-hegyi szulfidos ércvagyon 1965. január 1-jei adatok szerint 180 000 tonna volt. Az itt található Pb-Zn ércesedést kisebb-nagyobb mértékben hintett fluorit ércesedés is kísérte. A bányászatot technikai okok miatt szüntették meg (FÜLÖP 1990).

A pákozdi fluoritteléreket 1952–1961-ig bányászták, ez idő alatt teljesen le is művelték. Összesen 18 613 tonna fluoritot termeltek ki, ebből 7926 tonna első-, 114 tonna másodosztályú és 10 573 tonna dúsításra alkalmas fluorit volt. A teléreket különböző generációjú fluorit és kvarc építette föl. A nyersanyag változatos minőségű volt: az átitatott gránit 10–20%-os fluorittartalmú volt, míg a telérkitöltések 92–95%-os tisztaságú fluoritot tartalmaztak (FÜLÖP 1990). A telér a 60–100 méteres mélységintervallum közt fokozatosan meddővé válik (Ó. KOVÁCS et al 2004).

Kutatások folytak a Császár-patak völgyében kezdődő és a Tompos-hegy tetején végződő, illetve az Ördög-hegyi telérekén, de ezek a gyakorlati hasznosítás szempontjából nem hoztak pozitív eredményt (FÜLÖP 1990).

Gyöngyösoroszi

A gyöngyösoroszi középső-miocén ércesedésnek nem ritka kísérő ásványa a fluorit, mely több generációban fejlődött ki. Az egyes generációk fluoritkristályai méretükben és színükben is különböznek egymástól. Az első generációban képződött fluorit a kvarcásványokban benn-nőve, a második ércgeneráció szfalerit és galenit szemcséi körül, vagy a kvarckristályok körül jelenik meg. A fiatalabb, második generációban kivált fluoritkristályok a mellékközet üregeiben, fenn-nőtt formában jelennek meg. Méretük néhány milliméter – centiméteres nagyságrendű. Színük áttetsző, zöldes vagy lilás lehet (KOCH 1966). A mélyműveléssel kitermelt ércen túl fluorit felszíni kibúvásokból is ismert a Károly-táró környékéről.

A Névtelen-bérc alatti kutatótáró által feltárt telér átlagosan 1 m vastag, kvarcos-fluoritos kitöltésű, de kevés szfalerit, galenit és pirit is megjelent. Az ebben a telérben képződött fluorit korban megfelel a Gyöngyösoroszi-ból ismert első generációban kivált fluoritnak (KOCH 1966). A fluorit színe itt halványzöld vagy ibolyás. A kristályokban gyakran érczárványok találhatóak. Gyakran megfigyelhető jelenség, hogy a fluoritot és szfaleritet a telérben a kvarc szorítja ki (KOCH 1966).

Parádsasvár

A parádsasvári Béke-táróban a „kutatótáró 165. méterénél lévő jobb oldali betörés 23. méterénél propilites, piritkristályokban gazdag közet üregének falán fenn-nőve igen szép, átlátzó, zöld színű fenn-nőtt fluoritkristály fordult elő” (KOCH 1966). Kalcit kíséretében, vagy abba befoglalva ismert fluorit a Nagylápafő környéki ércutatásból is.

Recsk mélyszint

Kalcit, anhidrit és laumontit társaságából ismert hidrotermás képződésű, halványzöld fluorit a mélyszinti ércesedés anyagából. Oktaéderes kristályai 1–2 cm-es méretet is elértek (GAGYI PÁLFFY et al. 1971).

Pécsely

A Balaton-felvidéken, Pécsely környékén középső-triász foszfátos üledékek találhatóak. A foszfátos közet fő ásványa a szerves eredetű, sekélytengerben kivált karbonátos fluorapatit.

A fluorapatit mellett lila színű fluoriterek és -hintések találhatóak a kőzetben, melyek feltehetően utólagos kiválásúak lehetnek (KOCH 1966).

Csővár

Csővártól ÉNy-ra, a Kődombok keleti oldalában található bányák késő-triász korú, világos-szürke mészkövet tárnak fel, melynek hasadékaiban a kalcit mellett fluoritkristályok is ismertek. Az itt található fluoritkristályok 0,5–1 cm méretűek, hexaéderes kristályformában jelennek meg, ibolyás színben áttetszők (KOCH 1966).

Budai-hegység

A Budai-hegység területén több helyről ismertek fluoritkivadások. A Gellért-hegyet felépítő mészkő hasadékaiból, negyedidőszaki hévforrások vizéből kivált, fenn-nőtt fluoritkristályok ismertek (KOCH 1966). A Martinovics-hegyi (kis-sváb-hegyi) kőfejtő felső-eocén nummuliteszes mészkövéből (Szépvölgyi Mészkő F.) is ismertek fluoritkristályok, melyek ugyancsak a repedések mentén, hévforrások vizéből kristályosodtak (KOCH 1966).

Keszeg

A Sinkár-tetői mészkőfejtőből a triász korú mészkő üregeiben halványlila, 1 cm alatti hexaéderes fenn-nőtt kristályokat találtak fenn-nőtt kalcit társaságában.

Alsótelekes

A perm korú evaporitot (gipsz és anhidrit) feltáró külfejtés mélyebb szintjein üregekben jelentkeztek néhány mm-es, sötét lila hexaéderes fluoritkristályok.

Összefoglalás, kutatási javaslat

Magyarország egyetlen számottevő fluorit-előfordulása a Velencei-hegységből ismert, a többi helyen ércek kísérőásványaként, illetve mészkövekben fluorit indikációként jelentkezik. Nyomokban ismert a mórággyi rögéből is. A projekt keretében fluoritra nézve nincs lehetőség ásványvagyon kimutatását, újraértékelését célzó földtani kutatásokra, csak jelezzük, hogy a Pátka-Szűzvári mélyműveléses bányát – a túlbonyolított művelés miatt – gazdaságossági okokból szüntették meg 1967-ben, a -12 méter alatt felhagyott földtani vagyon 5000 tonnára becsülhető.

Máig sem egyértelmű kérdés a velencei-hegységi fluorit genetikája és kora (karbon gránithoz kötődik-e, kréta korú, vagy az eocén vulkanizmushoz kapcsolódóan jött létre),

ezért e kérdés tisztázásához javasolt Pb-Pb kormeghatározás elvégzése. Ha a genetikáját ezáltal sikerülne pontosabban megállapítanunk, ez elősegítené a további kutatási irányvonalak és a kutatási stratégiák kijelölését is. A Benkó (2008) által mért Pb-izotóp korok a gránit magmatizmus korához közeliek, viszont a Pb és S izotóp arányok alapján ezt az ércesedési típust a triász korú K-alpi Mississippi Valley típusú (MVT) lelőhelyekkel rokonítja.

A genetikai kérdések tisztázását segítheti a nyomelem, illetve ritkaföldfém összetételre vonatkozó vizsgálat. A HORVÁTH et al. (1989) által végzett RFF eloszlásvizsgálatok a fluoritból arra utalnak, hogy a velencei-hegységi fluoritok – vagy legalább is egyes telerei – alkáli ultrabázisos-karbonatitos eredettel bírhatnak. Ilyen eredetűek a genetikai áttekintésben a karbonatitokhoz és alkáli magmás testekhez kötött dúsulások. Ugyanakkor a szűzvári és főleg a Kőrakás-hegyi lelőhelyen a fluorit galenittel és szfalerittel fordul elő, ami savanyú magmatitokból képződő fluorittelepekre jellemző (Pb-Zn ércesedéshez kötődő dúsulások a genetikai áttekintésben). Benkó (2008) szerint ez az ércesedés a sztratiform MVT-típusú lelőhelyekhez kapcsolható.

Érdemes lenne megvizsgálni az alsótelekesi evaporitokhoz kötődő fluorit indikációkat. Amennyiben indikációnál nagyobb mennyiségben van jelen az ásvány, javasolt a telep genetikájának kutatása és a teleptípus meghatározása, a telep méreteinek közelítő meghatározása.

Irodalomjegyzék

- ASVANYTAN.NYF.HU 2013: URL: <http://asvanytan.nyf.hu/?q=node/16> Letöltés: 2013.06.14.
- ATMOSPHERE.MPG.DE 2013: URL: http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2_zonlyuk/_-_zonlyuk_CFC_2tl.html. Letöltés: 2013.06.14.
- Benkó Zs. 2008: Reconstruction of multiphase fluid flow history and tectonic evolution in a Variscian granite intrusion (Velence Mts., Hungary). Ph.D. Thesis Budapest, Nancy.
- Benkó Zs., Molnár F., Billstrom K., Pécskay Z. & Lespinasse M. 2010: Genetic and age relationship of base metal mineralization along the Periadriatic-Balaton Lineament system on the basis of radiogenic isotope studies. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series* 6. 224.
- BIDE T., GUNN G., BROWN T. & RAYNER D. 2011: Fluorspar. *British Geological Survey*. 18 p.
- CSEH NÉMET J. 1991: A Velencei-hegység érc- és ásványbányászata. In: KUN B. (szerk): *25 éves az Országos Érc- és Ásványbányák*. OMBKE Bányászati Kiadóiroda, Budapest, 239–242 p.
- DILL G.H. 2010: The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews* **100**, 420 p.

- EUROPEAN COMMISSION 2010: Critical Raw Materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials, URL: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf. Letöltés: 2013.06.01
- FLUOROPOLYMER-FACTS.COM 2013: URL: <http://www.fluoropolymer-facts.com/benefits/content.cfm?ItemNumber=4157&navItemNumber=4039> Letöltés: 2013. 06.14.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1975: *A területi geokémiai kutatás elméleti és gyakorlati módszerei*. A Magyar Állami Földtani Intézet Alkalmi Kiadványa, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 240 p.
- FÜLÖP J. 1990: *Magyarország geológiája. Paleozoikum I*. Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 325 p.
- GAGYI PÁLFFY A., CSEH NÉMETH J., ZELENKA T., IFJ. GAGYI PÁLFFY A., LÁZÁR B. & SZALAY I. (1971): A recski mélyszerinti színesérc-előfordulás összefoglaló jelentése I–XII. *Kézirat, Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*
- HORVÁTH I., ÓDOR L. & Ó. KOVÁCS L. 1989: A Velencei-hegységi gránit metallogéniai sajátosságai. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1987*, 349–366.
- KASZANITZKY F. 1959: A Pátkai körakás-hegyi ércutatás jelenlegi állása. *Földtani Közöny* **89/2**, 133–141.
- KELLY T.D. & MILLER M.M. 2011: Fluorspar Statistics. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, 5 p.
- KOCH S. 1966: *Magyarország ásványai*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 411 p.
- KOCH S. & SZTRÓKAY K. 1967: *Ásványtan II*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 526 p.
- LEVRESSE G., GONZALEZ-PARTIDA E., TRITLLA J., CAMPRUBI A., CIENFUEGOS-ALVARADO E., MORALES-PUENTE P., 2003: Fluid origin of the World-class, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosi, Mexico). *Journal of Geochemical Exploration*, **78-79**, 537–543.
- MILLER M. M. 1993: Fluorspar. *Bureau of Mines, Minerals Yearbook*, **1**, 357-370. URL: <http://digicoll.library.wisc.edu/cgi-bin/EcoNatRes/EcoNatRes-idx?type=turn&entity=EcoNatRes.MinYB1993v1.p0372&id=EcoNatRes.MinYB1993v1&size=M> Letöltés: 2013.05.22.
- MILLER M.M. 2002: 2002 Minerals Yearbook, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.
- MILLER M.M. 2003a: 2003 Minerals Yearbook. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 12 p.
- MILLER M.M. 2003b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 64–65.
- MILLER M.M. 2004a: 2004 Minerals Yearbook, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.

- MILLER M.M. 2004b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 2 p.
- MILLER M.M. 2005: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 62–63.
- MILLER M.M. 2006a: 2005 Minerals Yearbook, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 13 p.
- MILLER M.M. 2006b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 2 p.
- MILLER M.M. 2007a: 2006 Minerals Yearbook, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 12 p.
- MILLER M.M. 2007b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 2 p.
- MILLER M.M. 2008a: 2007 Minerals Yearbook, Fluorspar [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 12 p.
- MILLER M.M. 2008b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 62–63.
- MILLER M.M. 2009: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 58–59.
- MILLER M.M. 2010a: 2008 Minerals Yearbook, Fluorspar [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.
- MILLER M.M. 2010b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 56–57.
- MILLER M.M. 2011a: 2009 Minerals Yearbook, Fluorspar [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 14 p.
- MILLER M.M. 2011b: 2010 Minerals Yearbook, Fluorspar [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 13 p.
- MILLER M.M. 2011c: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 56–57.
- MILLER M.M. 2012a: 2011 Minerals Yearbook, Fluorspar [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 13 p.
- MILLER M.M. 2012b: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar./**U.S. Department of the Interior, U.S. Geological S**, 56–57.
- MILLER M.M. 2013: Mineral Commodity Summaries, Fluorspar. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 56–57.

MINERALS.USGS.GOV 2013: URL: <http://minerals.usgs.gov/mineralofthemonth/fluorspar.pdf> Letöltés: 2013.04.29.

NEWSCIENTIST.COM 2013: URL: <http://www.newscientist.com/article/mg19926633.900-tv-boom-may-boost-greenhouse-effect.html> Letöltés: 2013.06.14.

Ó. KOVÁCS L., HORVÁTH I. & GYALOG L. 2004: Hasznosítható nyersanyagok *In: GYALOG L. & HORVÁTH I. (eds.) A Velencei-hegység és a Balatonfő földtana. Magyarázó a Velencei-hegység földtani térképéhez (1:25000) és a Balatonfő–Velencei-hegység mélyföldtani térképéhez (1:100000)*. Budapest, 124–132.

ÓDOR L. & SZEREDAI L. 1964: A Velencei-hegységbeli László-tanyai fluorit ásványtani vizsgálata. *Földtani Közlöny* **94**, 75–81.

RISK & POLICY ANALYSTS LIMITED, 2012: Data Needs for a Full Raw Materials Flow Analysis. Annex D: Fluorspar. URL: <http://www.rpaltd.co.uk> Letöltés: 2013.06.01

RUNDKVIST D.V. 1986: *Kriterii prognoznnoj ocenki territorii na tverdie poleznie iskopaemie*. Nyedra, Leningrád, 345 p.

SCIENTIFICAMERICAN.COM 2013: URL: <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=electronics-industry-contributes-new-greenhouse-gas> Letöltés: 2013.06.14.

SZÁDECZKY-KARDOSS E. 1955: *Geokémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 680 p.

GALLIUM

NÉMETH NORBERT*, HAJDÚ ISTVÁN, HARTAI ÉVA,
Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: foldnn@uni-miskolc.hu

MOLNÁR JÓZSEF, TOMPA RICHÁRD
Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A gallium tulajdonságai	60
A gallium geokémiája	61
A gallium ásványai	62
A gallium teleptana	63
Gallium cink- és polimetallikus ércekben	63
Gallium szupergén dúsulású telepekben	63
Gallium bauxitlepekben	64
Gallium kőszéntelepekben	64
Egyéb galliumdúsulások	65
A gallium bányászata, készletei és világkereskedelmi adatai	65
A gallium felhasználása	70
Galliumot tartalmazó ásványi nyersanyagok Magyarországon	71
Kutatási javaslat	72
Irodalomjegyzék	73

A gallium tulajdonságai

A galliumot azért soroljuk a kritikus elemek közé, mert az optoelektronikában (például a napelemek gyártásánál) igen fontos nyersanyag, viszont nincsenek számottevő dúsulásai, telepei, ehelyett más nyersanyagok feldolgozásának melléktermékeként állítják elő.

A gallium kémiai elem két színképvonalát 1875-ben azonosította Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran szfaleritben, majd elektrolízissel tiszta formában is sikerült előállítania. Az új elemet részint hazájáról, egyszersmind saját magáról nevezte el, mivel a francia Le Coq és a latin gallus szó is kakast jelent.

A periódusos rendszerben a 31. rendszámú elem a IIIa oszlopban, az alumínium alatt; a „másodfajú fémek” közé tartozik. Elemi állapotban nagyon széles hőmérséklettartományban, 29 °C–2400 °C között folyékony (ENGHAG 2004). Olvadáskor a vízhez hasonlóan csökken a térfogata. Rombos (szobahőmérsékleten stabil) kristályos állapotában (α -Ga) az elektromos ellenállása erősen anizotróp 1:3, 2:7 arányban a különféle kristályszerkezeti irányokban, ami az elektronikai alkalmazások szempontjából érdekes (MISHRA & NAIR 2008). Szabad levegőn az alumíniumhoz hasonlóan a belsejét megóvó oxidációs kéreg képződik a felületén. A gallium fontosabb fizikai és kémiai tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

Vegyjel	Ga
Rendszám	31
Csoportnév	másodfajú fémek
Standard atomtömeg	69,723
Stabil izotópok tömegszámokkal és gyakoriságokkal	⁶⁹ Ga (60%), ⁷¹ Ga (40%)
Sűrűség 20 °C-on	5,91 g/cm ³
Olvadáspont normál légnyomáson	29,76 °C
Forráspont normál légnyomáson	2200–2400 °C
Atomsugár	0,125 nm
Jellemző oxidációs számok és hozzá tartozó ionsugarak	+3, 0,047 nm (4-es koordinációban), 0,062 nm (6-os koordinációban)
Normálpotenciál	-0,53 V
Elektronegativitás	1,81 (Pauling)

1. táblázat. A gallium néhány fizikai és kémiai jellemzője

A gallium a legtöbb fémnél magas hőmérsékleten reakcióba lép, valamint savakkal és lúgokkal is reagál. Az alumíniummal szobahőmérsékleten folyékony ötvözetet képez. A folyékony galliumban a legtöbb fém oldódik (ENGHAG 2004).

A gallium geokémiája

A gallium geokémiai jellege nem egyértelmű, Goldschmidt osztályozásában nem lehet besorolni. Litofil, kalkofil és sziderofil tulajdonságokkal egyaránt rendelkezik (RANKAMA & SAHAMA 1950).

A gallium átlagos földkéregbeli gyakoriságáról a különböző források adatai hasonlóak. Az EARTHREF.ORG (2012) a kontinentális kéregre 15–20 ppm értéket ad meg, BURTON et al. (1959) 17 ppm értéket. RUDNICK & GAO (2003) szerint ez az érték 16 ppm, DE VOS & TARVAI-NEN (2005) szerint pedig 19 ppm. DILL (2010) a kontinentális kérget alkotó felzikus kőzetekre és az alkáli magmás kőzetekre viszonylag tág intervallumot, 10–40 ppm értéket állapít meg.

A bauxitokban átlagban 30–80 ppm gallium fordul elő. A feketeköszénben a galliumtartalom az 500 ppm mennyiséget is elérheti, az elégetése után kapott pernye 1%-tól magasabb galliumtartalommal is rendelkezhet, így a Ga visszanyerésének alapját képezheti (DILL 2010).

A gallium atomsugara és elektronhéj-szerkezete az alumíniumhoz hasonló; a Ga^{3+} és az Al^{3+} , továbbá a Fe^{3+} és a Cr^{3+} ionsugara is hasonló, ami elősegíti a helyettesítést ezen fémek ásványaiban (POLMEAR 1993; RANKAMA & SAHAMA 1950). A gallium inkompatibilis elem, tehát inkább a kései, alacsony hőmérsékletű ásványfázisokba épül be.

A galliumnak összesen 31 izotópja ismert, a ^{56}Ga -tól a ^{87}Ga -ig, ezen kívül még hat magizomerről van tudomásunk. A természetben két stabil izotópja található meg, a ^{69}Ga és a ^{71}Ga , a többi radioaktív. A természetes galliumban a stabil izotópok aránya 60,108% ^{69}Ga és 39,892% ^{71}Ga (WEBELEMENTS.COM 2012).

Vizes oldatban Ga^{3+} -ionként stabilis, és leginkább hidroxidos komplexekben szállítódik, bár pl. greizenképződésnél a fluoridos komplexek is számottevőek lehetnek (WOOD & SAMSON 2006). Oldhatósága 3 és 8 pH között, 25 °C-on az alumíniumhoz hasonlóan alacsony, a hőmérséklet emelkedésével növekszik. Termálvizekben rendszerint alacsony (0,1–72 ppb, de jellemzően <1 ppb) koncentrációban van jelen. Ezzel együtt dúsulhat hévforrás-jellegű higanyérctelepekben és hidrotermális agyagásványosodás során (RYTUBA et al. 2003). A tengervízben koncentrációjának átlaga 0,03 ppb (BURTON et al. 1959).

Hidrotermális folyamatok képesek a galliumot mobilizálni. A kvarcos-alunitos vagy kaolinos kőzetelváltozás kíséretében megjelenő, magas szulfidizációs fokú (HS) arany- és

ezüsttelepek agyagásványosodott zónáiban helyenként 100 ppm-et meghaladó Ga-tartalom jelentkezhet, ugyanakkor a kovás zónák Ga-szegények (RYTUBA et al. 2003).

A mállási folyamatokban a gallium az alumínium viselkedését követi, de a lateritben a Ga^{3+}/Al^{3+} arány általában csökken az eredeti kőzethez képest (BURTON et al. 1959). A bauxittelepekben ezzel szemben általában növekedés tapasztalható, a Ti-tartalommal együtt (CHOWDHURY et al. 1965). A talajokban a FOREGS (Forum of European Geological Surveys) európai felmérése a klarkértéknél valamivel alacsonyabb mediánértékeket állapított meg (13,5–13,8 ppm), a folyóvízi üledékekben pedig még alacsonyabbakat (11–12 ppm) (DE VOS & TARVAINEN 2005). A talajokban erős korreláció áll fenn az alumíniummal, valamivel gyengébb az indiummal, és kimutatható volt a korreláció a Nb, Ta, Fe, Sc, V, Ti, Th, K és Rb elemekkel és a ritkaföldfémekkel. Területileg a mállásuk során nagy mennyiségű csillámot és agyagásványt szolgáltató kőzeteken képződő talajokban dúsul. Magyarországon a talajok főleg Délnyugat-Dunántúlon és ÉK-en tartalmazznak az átlagot meghaladó mennyiségű galliumot.

A gallium ásványai

A galliumnak ismert ugyan néhány ásványa, ezek azonban csupán ásványtani érdekességek, gazdasági jelentőség nélkül (2. táblázat). A Kongói DK-beli Kipushi polimetallikus ércbányájából és a namíbiai Tsumeb rézércbányájából írták le először a gallitot, majd szintén Tsumebből a söhngéit, a goethittel és a diaszporral azonos szerkezetű tsumgallitot, a galloplumbogummitot, a gallobeudantitot és a topázzal analóg krieselit is (MINDAT.ORG 2012; FEHÉR 2009).

Ásványnév	Kémiai összetétel	Hivatkozás
gallit	$CuGaS_2$	Strunz et al. 1959
söhngéit	$Ga(OH)_3$	Strunz 1965
tsumgallit	$GaO(OH)$	Schlüter et al. 2003
galloplumbogummit	$Pb(Ga,Al,Ge)_3(PO_4)_2(OH)_5 \times H_2O$	Schlüter & Malcherek 2011
gallobeudantit	$PbGa_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$	Jambor et al. 1996
krieselit	$(Al,Ga)_2(GeO_4)(OH)_2$	Schlüter et al. 2010

2. táblázat. A gallium ásványai

Felfedezésekor a galliumot a Pierrefittte-i (Pireneusok) szfaleritből mutatták ki, más szulfidásványokból viszont lényegében hiányzik. A szfalerithez hasonlóan a 100 ppm-et is

meghaladhatja a részaránya a bauxitászványokban, a korundban és a csillámokban, valamint a klarkérték fölé dúsulhat a magnetitben, de mindez esetleges (BURTON et al. 1959). Jelentős mennyiségű galliumot tartalmaznak rendszerint a renierit és a germanit nevű germánium-ászványok (DILL 2010), a tsumebi érceben a szfalerithez hasonlóan 0,1–0,3% tömegarányban (MELCHER 2003). A nefelinben 74 g/t, pegmatit ásványokban – muszkovit, lepidolit, turmalin – 70 g/t, a diaszporban 1480 g/t Ga-ot mutattak ki (SZÁDECZKY-KARDOSS 1955: 275–277).

A gallium teleptana

A gallium klarkértéke számos hagyományosan bányászott fémnél magasabb. Problémát jelent azonban, hogy a gallium a magmás és metamorf geofázisokban nem dúsul, és üledékek esetében sem alkot önálló ásványokat. A galliumtermelés 90%-a az alumíniumgyártás melléktermékeként, a Bayer-eljárásból származik. (DILL 2010).

Gallium cink- és polimetallikus érceken

A galliumot kezdetben különféle cinkérccek feldolgozásának melléktermékeként állították elő. Főként az alacsony hőmérsékleten képződött szfaleritekben jelenik meg, akár ezrelékeket elérő mennyiségben. A Mississippi Valley ércterületre például jellemző a dúsulása (FLEISCHER 1955; STOIBER 1940).

A cink- és polimetallikus érceken a gallium mellett a germánium és az indium is további melléktermék lehet (WOOD & SAMSON 2006). A gallium (és még inkább a germánium) egyik legjelentősebb forrása a namíbiai Tsumeb polimetallikus érctelepe. A 400 °C körüli hőmérsékleten képződött, masszív szulfidos érc prekambriumi dolomit mellékkőzetben érc-kémény-szerkezetben fordul elő, amely 1700 m mélységig van feltárva. A gallium részben a szfaleritben, részben a germánium szulfidjaiban található kitermelhető mennyiségben, és járulékosan önálló ásványfázisokban is megjelenik (MELCHER 2003).

Gallium szupergén dúsulású telepeken

Utahban (USA), az Apex-bányában valószínűleg a tsumebihez hasonló típusú érctelep erősen oxidálódott változatából folyik a germánium- és galliumérc-termelés. Itt a vaskalap-jellegű képződményekben a gallium fő hordozóásványa a jarosit (míg a germániumé a goethit), és a Fe^{3+} -ionok helyettesítőjeként épül be. A Ga-tartalom nagyon egyenetlen eloszlású, nem minden jarositban dúsul. A galliumot tartalmazó jarosit általában a goyazittal (Sr-foszfát) társul, de a goyazit Ga-mentes (DUTRIZAC et al. 1986).

Gallium bauxitlepekben

A gallium a lateritesedés során az alumíniummal együtt marad vissza a bauxitásványokban. Ily módon azzal együtt feldúsul, de a Ga:Al arány nem változik meg jelentősen, így a koncentrációja rendszerint néhányszor 10 ppm-nyi marad. Ha viszont a későbbiek során a kaolinit és főként a gibbsit elbomlik, akkor a gallium és az alumínium különválnak egymástól. Az alumínium újra gibbsitként fog kicsapódni a durikruszt (oldódási és kicsapódási folyamatokkal keletkezett, kemény, felszínközeli réteg a talajban) alján vagy a szapolrit tetején, míg a gallium a vasdús durikruszt-szintben fog felhalmozódni. Ebben az esetben az Al-Ga korreláció akár negatívba is fordulhat, ezzel szemben a Fe-Ga korreláció lesz pozitív (HIERONYMUS et al. 2001), és a telepen belüli eloszlás egyenetlenné válik.

A gallium dúsulásában a forrásközetnek is lehet jelentősége. Egyes indiai bauxitokban 5–122 ppm (átlag 60 ppm) Ga-tartalmat mértek, ebből az alacsony értékeket gránitból, a magasabbakat trappbazaltból származtatott anyagban (CHOWDHURY et al. 1965). Bár a Ga dúsulása a bauxitban nem túlságosan nagy mértékű és egyenetlen, mégis ez a legfontosabb forrás, hiszen az Al melléktermékeként aránylag olcsón kinyerhető. A bauxitból való előállításának potenciális mennyiségéből ezzel együtt is csupán mintegy 10%-nyit használnak ki (PHIPPS et al. 2008).

Gallium kőszéntelepekben

A kőszénben is lehet figyelemre méltó galliumdúsulás, különösen jelentkezik ez az elégetéskor visszamaradó hamuban. Kínában perm korú kőszének vizsgálatakor a Ga mennyiségét – valószínűleg a pH ingadozásának megfelelően – helyről helyre nagyon ingadozónak találták, akár egy telepen belül is. Az alacsony kéntartalmú kőszenekben együtt mozog az Al és a Ga, de a magas kéntartalomnál elválík egymástól. Magas kéntartalom esetén az oxidált zóna tetejéről kioldódik a Ga, és a zóna alatt fog dúsulni szulfátok formájában (ZHOU & REN 1981).

Egy szintén kínai, karbon korú kőszenes összletben a Ga-koncentráció átlag 18–26 ppm, a fő telepben 89 ppm, de oldalirányban erősen változó. A Ga itt kaolinitben és böhmitten dúsul (Al-mal korrelálva), ami a fekvő mállott (bauxitos) zónájából származik, és gibbsitként szállítódott a mocsárba. Ez a diagenezis során alakult böhmitté. A humuszsavak és az illóanyagok hozzájárulhatnak a Ga dúsulásához (DAI et al. 2006; WANG et al. 2011).

OTTE (1953) ruhr-vidéki és egyéb német szenek hamujának vizsgálata alapján úgy találta, hogy a Ga-tartalom a szerves anyaghoz (a vitrithez és a klarithoz) kötődik, és a Ge és Be elemekkel (valamint kisebb mértékben a Ti, V, Ni, Zr és Cr elemcsoporttal) együtt jelentősen dúsulva jelenik meg a klarkértékhez képest. A dúsulás főként a kisebb sűrűségű, alacsony hamutartalmú szenekben volt nagyobb mértékű (0,1%-os értékig). Indianai (USA)

kőszenek (nem csak a hamu, hanem a teljes anyag) vizsgálata ezzel szemben éppen ellentétes eredményre vezetett. Itt a nagyobb hamutartalomhoz, pontosabban kifejezetten a nagyobb agyagásvány-tartalomhoz tartoztak magasabb (bár a klarkértéktől rendre elmaradó) Ga-koncentrációértékek (MASTALERZ & DROBNIÁK 2012).

Egyéb galliumdúsulások

A gallium további, eddig nem használt nyersanyagok esetében is számba jöhet melléktermékként. A Beljajevszkij- és Medvegyev-fenékhegyek (vulkánok) tengerfenéki Fe-Mn kiválásaiban például több 100 ppm-nyi Ga-koncentrációt találtak, így a néhány 100 m mély víz alól kibányászva a Mn mellett a Ga ércei is lehetnek (MIKHAILIK & KHANCHUK 2011).

A gallium bányászata, világtermelési adatai

A gallium műrevaló dúsulásai elsősorban bauxitban, másodsorban cinkércsekben fordulnak elő. Bányászati módszere tehát valamely szokásos ércbányászati mód, a bauxitbányászatban elsősorban külszíni fejtés, Magyarországon speciális esetként mélyművelés is volt. Abból a tapasztalatból, hogy a bauxitban a gallium átlagos koncentrációja 50 ppm, a világ gallium készletét 1 millió tonnára becsülik (KRAMER 2004a, 2005, 2006a, 2007a, 2008, JASKULA 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a). Ennek a vagyonnak az előzetes gazdasági értékelése azonban azt mutatja, hogy a mostani technológiával csak egy töredéke, legfeljebb néhány százaléka nyerhető ki gazdaságosan.

Magyarországot a nevezett tanulmányok a kevésbé jelentős nyers galliumtermelők közé sorolják. A magyar termelés a világ galliummal való ellátásában valóban kisebb súlyú, viszont az ország gazdaságának méretéhez képest nem. Készletünk a bauxitvagyonhoz kötődik, melynek galliumtartalmára az 3. és 4. táblázatban mutatunk be példákat. A bauxit vagyon igen jelentős részét már kitermelték. Galliumtartalmát vagy kinyerték és már értékesítették, vagy részben a timföldgyártási vörösiszapban még megtalálható.

A nyers, a finomított és az újrahasznosított gallium termelésére a források szerint nincsenek megbízható adatok, csak különféle becslések. Az 5. táblázatban az e három kategóriára fellelhető adatokat foglaltuk össze a 2003-2012 időszakra: a nyers gallium termelésére és a finomításra az egyes években termelt tömegeket, mindháromra pedig összegzett termelési kapacitásokat is. A források (KRAMER 2004a, 2005, 2006a, 2007a, 2008; JASKULA 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a) hangsúlyozzák, hogy adataik egyéb forrás híján becslésekből származnak. A 6. táblázatban és az 1. ábrán a termelési kapacitások országonként becsült értékei olvashatóak a 2004 és 2011 közötti időszak minden egyes évére.

Komponens	Halimba, Tormás-kút	Szóc, Dorottya-akna	Nyírád, Iza-major	Nyírád, Darvas-tó	Kislőd, Öreg-hegy	Fenyőfő - Bakonyszentlászló	Iszka-szentgyörgy, Kincses-akna	Iszka-szentgyörgy, Kincses-akna (pirites bauxit)
SiO ₂ (m%)	2,73	1,47	2,37	2,40	3,26	3,95	1,39	11,45
Al ₂ O ₃ (m%)	56,10	48,64	55,49	51,60	56,70	49,86	49,77	49,24
TiO ₂ (m%)	2,70	2,83	3,14	3,01	2,70	3,30	2,83	2,08
Fe ₂ O ₃ (m%)	24,32	22,57	25,19	21,02	20,12	17,94	23,85	9,57
FeO (m%)	0,52	0,27	0,46	0,34	0,40	0,07	0,33	3,37
CaO (m%)	0,50	0,25	0,63	0,50	0,45	0,18	0,40	0,65
MgO (m%)	0,18	0,11	0,09	0,18	0,20	0,19	0,07	0,58
MnO ₂ (m%)	0,06	0,08	0,10	0,08	ny.	0,81	0,34	0,02
Cr ₂ O ₃ (m%)	0,07	0,01	0,06	0,04	0,03	0,07	0,04	0,02
V ₂ O ₅ (m%)	0,17	0,14	0,10	0,13	0,13	0,05	0,12	0,13
P ₂ O ₅ (m%)	0,28	0,05	0,02	0,20	0,12	0,32	0,17	0,10
CO ₂ (m%)	0,46	0,27	0,09	0,19	0,28	0,18	0,41	0,19
SO ₃ (m%)	0,25	0,57	0,14	0,10	0,41	0,18	0,07	14,70
H ₂ O± (m%)	12,65	24,93	12,92	19,80	15,95	22,90	21,60	22,90
C (m%)	–	0,02	0,17	0,04	0,08	0,03	0,02	1,28
Ga (g/t)	20	30	40	21	25	20	30	30
Be (g/t)	10	40	18	20	13	10	20	30
F (g/t)	830	1100	1700	1200	590	1300	1200	970
Zr (g/t)	200	500	500	460	420	200	400	400
Gibbsit (%)	0,6	41,7	1,8	23,0	12,6	37,3	30,8	15,2
Böhmite (%)	54,8	5,4	54,5	27,0	41,8	6,8	17,0	31,2

3. táblázat. Magyarország bauxittípusainak vegyi összetétele
(Kiss 1982: 595)

Elem	Fémtartalom (g/t)	Ebből a vörösiszapban (m%)
Ba	5,0–18,0	n. a.
Ga	36–43	30
Nb	35–77	n.a.
Mo	19–32	50
Se	11	100
V	490–730	61–75
RFF	80–100	100
Th	45–50	100
U	32	60
Zr	340–540	100
Ti	1,3–1,9 m%	100

4. táblázat. Magyarországi bauxitok ritkafémtartalma (fémtartalom) és az ebből a vörösiszapba kerülő mennyiség aránya (Kiss 1982: 598)

	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Becsült nyers Ga termelés	64 (~69 ²)	69 (60 ³)	63 (~69 ⁴)	69 (~80 ⁵)	80	95 (111 ⁷)	78 (79 ⁸)	106 (182 ⁹)	216 (292 ¹⁰)	273
Becsült nyers Ga termelési kapacitás	n.a.	165	160	160	184	184	184	184	260–320	474
Becsült finomított Ga termelés	83	86	91	99	103	135	118	161	310	354
Becsült finomított Ga termelési kapacitás	n.a.	140	140	152	167	167	167	177	270	270
Újrahasznosított Ga termelés	n.a.	68	68	73	78	78	78	141	198	198

5. táblázat. A világ becsült nyers-, finomított és újrahasznosított galliumtermelése és termelési kapacitása (Ga-tartalom, t-ban) a 2003-2012 közötti időszakban

¹KRAMER (2004a), ²KRAMER (2005), ³KRAMER (2006a), ⁴KRAMER (2007a), ⁵KRAMER (2008),
⁶JASKULA (2009a), ⁷JASKULA (2010a), ⁸JASKULA (2011a), ⁹JASKULA (2012a), ¹⁰JASKULA (2013).

n. a.: nincs adat

	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰
Ausztrália	50	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Dél-Korea	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	16	16
Japán	20	20	20	20	20	20	10	10
Kazahsztán	20	20	25	25	25	25	25	25
Kína	47	59	59	59	59	59	141	280
Magyarország	8	8	8	8	8	8	8	8
Németország	35	35	35	35	35	35	35	40
Oroszország	19	19	19	19	19	19	10	10
Szlovákia	8	8	8	8	8	8	n. a.	n. a.
Ukrajna	3	10	10	10	10	10	15	15
Összesen	210	179	184	184	184	184	260	404

6. táblázat. Egyes országok gallium-termelő kapacitása a 2004-2011 közötti időszakban
(Ga-tartalom t-ban, minden év 12. 31.-i adatai)

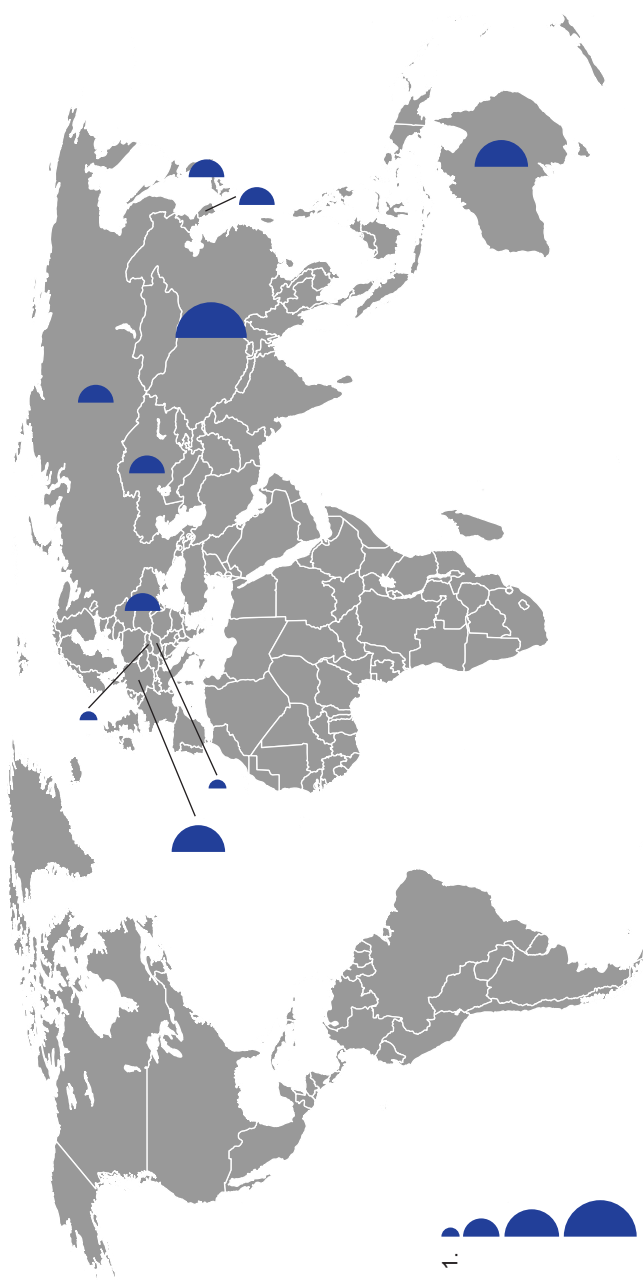
¹KRAMER (2004b), ²KRAMER (2006b), ³KRAMER (2007b), ⁴JASKULA (2009b),

⁵JASKULA (2010b), ⁶JASKULA (2011b), ⁷JASKULA (2012b), ⁸JASKULA (2013b). n.a.: nincs adat

Az adatok szerint a világ galliumtermelése az utóbbi tíz év alatt kb. 70 t/év-ről három-négyszeresére nőtt.

A források a nyers galliumot termelő országokat a termelés becsült mértéke szerint két csoportra osztják. Az első csoportba sorolják a nagyobb, a második csoportba a kisebb termelésűeket. Az osztályozáshoz számszerű kritériumokat nem közölnek. Kína és Németország a teljes 2003 és 2012 közötti időszakban az első csoportba tartozik. Ukrajna 2003-ban még a második csoportban szerepel, viszont 2004-től kezdve a jelentős nyersgallium-termelők között van. Japán 2007-ig a jelentősebbek, 2008 óta a kevésbé jelentősek között szerepel. Kazahsztán a 2005 és 2007 közötti időszakot kivéve mindvégig a jelentősek között van, 2006-2007-ben a második csoportba sorolták. A kisebb termelésűek között szerepel mindvégig Magyarország, 2004-től Oroszország (az első csoportból került át), 2010-ig Szlovákia valamint 2011-től Dél-Korea. A korábban jelentős galliumtermelő Ausztrália egyelőre szünetelteti a termelést.

2006-ig Franciaországot, Japánt és az Egyesült Államokat, 2007-től kezdve pedig Japánt, Kínát és az Egyesült Államokat nevezik meg a források, mint a három legjelentősebb galliumfinomító országot. Nagymértékű galliumfinomítás nem szükségképpen ott folyik, ahol a nyersgallium-termelés jelentős. Például a finomításban 2006-ig vezető szerepet játszó Franciaországot még a kisebb nyersgallium-termelést előállító országok között sem jegyezték (KRAMER 2004a, 2005, 2006a, 2007a, 2008; JASKULA 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a).



1. ábra. Gallium-termelő kapacitás a világ különböző országaiban a 21. században
(a jelek mérete a kapacitás nagyságrendjével arányos)

A finomított galliumtermelésnek egyre növekvő hányadát teszi ki a visszaforgatott hulladékokból kivont gallium, mely az iparilag legfejlettebb országokból származik. A 2003 és 2012 közötti időszakban Japánban, Nagy-Britanniában, Németországban és az Egyesült Államokban állítottak elő a legnagyobb tömegben visszaforgatott galliumot. 2010-től kezdve Kanada is megjelenik ebben a csoportban a másik négy ország mellett. (KRAMER 2004a, 2005, 2006a, 2007a, 2008; JASKULA 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a).

A gallium világpiaci árai nagymértékben függenek az eladott fém tisztaságától, a tétel nagyságától és a jegyzési határidőtől. A 99,99 m%, illetve 99,9999 m% tisztaságú fém évenkénti átlagárainak emelkedését 2003-2011 között az 7. táblázat mutatja be.

Év	99,99 m% tisztaságú gallium átlagára (US\$/kg)	99,9999 m% tisztaságú gallium átlagára (US\$/kg)
2003 ²	225	411
2004 ³	192 (188 ²)	494 (550 ²)
2005 ⁴	244	538
2006 ⁵	285	443
2007 ⁶	314	530
2008 ⁷	361	379
2009 ⁸	304	449
2010 ⁹	307	600
2011 ¹⁰	374	688

7. táblázat. A 99,99 m%, illetve 99,9999 m% tisztaságú gallium becsült évenkénti átlagárai a 2003-2011 közötti időszakban (US\$/kg)

¹KRAMER (2004b), ²KRAMER (2006b), ³KRAMER (2007b),

⁴JASKULA (2009b), ⁵JASKULA (2010b), ⁶JASKULA (2011b), ⁷JASKULA (2012b), ⁸JASKULA (2013b)

A gallium felhasználása

A galliumot alacsony olvadáspontja (29,76 °C) és magas forráspontja (2204 °C) alkalmassá tette a higany helyettesítésére egyenirányítókban, magas méréshatárú folyadékos hőmérőkben. Az üveg törésmutatóját növeli, és fényvisszaverő réteg kialakítására is alkalmas tükrökön. Bizonyos ötvözeete nagy relatív permeabilitású ferromágneses anyag.

A galliumot – e hagyományos alkalmazási területei mellett – korábban elsősorban optoelektronikai eszközökben használták, a világítástechnikában alkalmazott nagy fényerejű

világító diódák fontos alkotóeleme lett. (BLEIWAS 2013) Az utóbbi két évtizedben a digitális technika által megkívánt nagyfrekvenciás félvezetők a hagyományos germánium és szilícium helyett gallium-arszenidből (GaAs) készülnek, melyhez nagy (99,9999 m%) tisztaságú galliumra van szükség. Így az optoelektronikai alkalmazás mellett az integrált áramkörök és napelemek gyártásában is nagy szerepet kapott. A galliumtermelés nem elhanyagolható részét az ipari alkalmazás mellett a kutatás és fejlesztés is használta, részesedése egyes években az összes felhasználás 10–20%-át tette ki. A világon termelt galliumból az egyes alkalmazási területekre eső mennyiségeket és arányait a 8. táblázatban foglaltuk össze.

Év	Optoelektronikai készülékek	Integrált áramkörök	Kutatás és fejlesztés	Egyéb	Összesen
1985	7,07 t (95,54 m%)	-	0,26 t (3,51 m%)	0,07 t (0,95 m%)	7,40 t
1990	5,95 t (60,34 m%)	1,69 t (17,14 m%)	0,85 t (8,62 m%)	1,37 t (13,89 m%)	9,86 t
1995	14,8 t (87,57 m%)	1,97 t (11,66 m%)	0,06 t (0,36 m%)	0,09 t (0,53 m%)	16,90 t
2000	12,90 t (32,33 m%)	26,2 t (65,66 m%)	0,70 t (1,75 m%)	0,10 t (0,25 m%)	39,90 t
2003	8,15 t (40,55 m%)	8,14 t (40,50 m%)	3,72 t (18,51 m%)	0,09 t (0,45 m%)	20,10 t

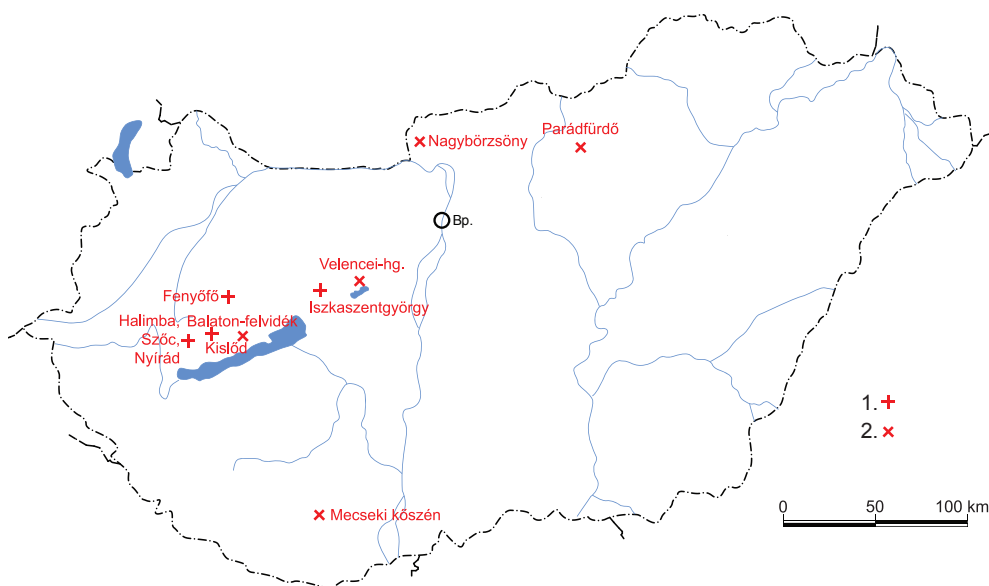
8. táblázat. A gallium felhasználási területei 1985 óta (MATOS & KRAMER 2005)

Galliumot tartalmazó ásványi nyersanyagok Magyarországon

A magyarországi galliumdúsulások és indikációk földrajzi elhelyezkedését a 2. ábra mutatja be.

Magyarország a timföldgyártás és az alumíniumkohászat révén, a Bayer-eljárás melléktermékeként termelt galliumot. A bauxitkutatás során általában nem vizsgálták a galliumtartalmat. A magyar bauxitok átlagos Ga-koncentrációjára FÖLDVÁRINÉ VOGL (1970) 30 ppm-et ad meg, ami a Ga-termelésre is hasznosított sűrűségben 200 ppm-ig emelkedik.

FÖLDVÁRINÉ VOGL (1970) országos ritkaelem-kutatásról készült összeállítása szerint kiemelkedő, átlagosan 100 ppm körüli Ga-koncentrációkat mértek a Balaton-felvidék metamorf közeteiben: szericites kloritpalában (Balatonfőkajári Kvarcfillit F), metavulkanitokhoz kapcsolódó szericites agyagpalában (Révfülöpi Metaandezit F.), mészpálában és homokos szericitpalában (Lovasi Agyagpala F). A Velencei-hegység hidrotermálisan elváltozott paláiban Li- és Ba-dúsulást kísért 200–300 ppm-nyi gallium (BÖJTÖSNÉ VARRÓK 1966).



2. ábra. A gallium magyarországi előfordulásai
1. reménybéli indikációk, 2. egyéb indikációk és nyomok

A Mecseki Kőszén Formáció „1–2 rétegtani szintjében” 1237 (!) mintában átlagosan 80 ppm, néhány mintában 0,1%-ot elérő Ga-tartalmat találtak (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1970).

A kőszénhamuban a nyers kőszénhez képest dúsulás mutatkozik. A mecseki feketekőszén területről 326 kőszénhamu mintát vizsgáltak. Az ezekben mért galliumtartalom átlagértéke 137 ppm. A vizsgálati adatok közül a pécsbányai 780 ppm-es átlaggal tűnik ki (0,1%-ot meghaladó maximummal).

A fiatalabb kőszén hamujában is mutattak ki Ga-dúsulást (FÖLDVÁRINÉ VOGL 1970):

- 76 ppm a Dorogi Formációhoz tartozó eocén barnakőszénben,
- 133 ppm a Csatkai Formációhoz tartozó oligocén barnakőszénben,
- 96 ppm a bakonycsérnyi eocén barnakőszénben

A kutatott és termelt ólom-cinkérccek szfaleritjében a következő galliumtartalmakat adja meg FÖLDVÁRINÉ VOGL (1970): Pátka 1600 ppm – >1% (szűzvári dúsító szinpora: 0,1%), Nagyörzsöny, altáró: 1600 ppm, Parádfürdő környéke: 600–4000 ppm.

CSILLAG (1970) a recski mélyszint szkarnos érceiből származó szfaleritből 50–140 ppm galliumtartalomról számol be, amely az intrúziótól távolodva növekvő tendenciát mutat. Azt is hozzátette, hogy az ércpörkölés utáni iszapban ennél jelentősebb a dúsulás.

Kutatási javaslat

A gallium csak mint egyéb ércek, vagy maradékanyagok (pl. kőszénhamu, vörösiszap) másodlagos eleme jöhet szóba kutatási célpontként. Elsősorban a bauxitot, másodsorban a szulfidos cinkérceket érdemes figyelembe venni ilyen szempontból. Gallium-elemzésre alkalmazható az AAS módszer (atomabszorpciós spektroszkópia), 1 ppm kimutatási határral, valamint gyorsesztekre az energiadisperzív röntgenfluoreszcencia (EDXRF) kb. 10 ppm pontossággal.

Minden galliumkutatás buktatója, hogy a koncentráció valamennyi üledékes teleptípusban nehezen előre jelezhető (nem látványos, könnyen észlelhető változásokhoz kapcsolódó) módon, szélsőségesen változik, ezért csak nagy elemszámmal és területi lefedéssel végrehajtott mintázással adható hatásos becslés a Ga-tartalom várható értékére.

Irodalomjegyzék

- BLEIWAS D.I. 2013: Byproduct Mineral Commodities Used for the Production of Photovoltaic Cells. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. Circular 1365. URL: <http://pubs.usgs.gov/circ/1365/Circ1365.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- BÓJTÖSNÉ VARRÓK K. 1966: Wolfrám a Velencei-hegységben. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1964**, 293–300.
- BURTON J.D., CULKIN F. & RILEY J. P. 1959: The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **16**, 151–180.
- CHOWDHURY A.N., CHAKRABORTY S.C. & BOSE B.B. 1965: Geochemistry of gallium in bauxite from India. *Economic Geology* **60/5**, 1052–1058.
- CSILLAG J. 1970: A recski mélyszinti kutatási terület nyomelem-eloszlásának előzetes értékelése. Kézirat, *Országos Érc- és Ásványbányák*, 16 p.
- DAI S., REN D. & LI S. 2006: Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China. *Chinese Science Bulletin* **51/18**, 2243–2252.
- DE VOS W. & TARVAINEN T. (eds). 2005: *Geochemical Atlas of Europe 2: Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps and Related Publications*. Geological Survey of Finland, 171–175. URL: weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Ga.pdf. Letöltés: 2013. 02. 14.
- DILL H.G. 2010: The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews* **100**, 1–420.
- DUTRIZAC J.E., JAMBOR J.L. & CHEN T.T. 1986: Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine, Utah. *Economic Geology* **81/4**, 946–950.

- EARTHREF.ORG 2012: GEOCHEMICAL EARTH REFERENCE MODEL. URL: <http://earthref.org/GERMED>. Letöltés: 2012. 12. 06.
- ENGHAG P. 2004: *Encyclopedia of the Elements*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 846 p.
- FEHÉR B. 2009: *Ásványkalauz*. Minerofil Kiskönyvtár V. Magyar Minerofil Társaság, Miskolc, 624 p.
- FLEISCHER M. 1955: Minor elements in some sulfide minerals. *Economic Geology*, **50th Anniversary Volume**, 970–1024.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1970: Összefoglaló értékelő jelentés a területi ritkaelemkutatás tájékoztató jellegű kutatási fázisának eredményeiről. *Kézirat, Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest*, 96 p.
- HIERONYMUS B., KOTSCHUBEY B. & BOULÉQUE J. 2001: Gallium behaviour in some contrasting lateritic profiles from Cameroon and Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* **72/2**, 147–163.
- JAMBOR J.L., OWENS D.R., GRICE J.D. & FEINGLOS M.N. 1996: Gallobeudantite, $\text{PbGa}_3[(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)]_2(\text{OH})_6$, a new mineral species from Tsumeb, Namibia, and associated new gallium analogues of the alunite-jarosite family. *Canadian Mineralogist* **34**, 1305–1315.
- JASKULA B.W. 2009a: Gallium. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2009, 60-61. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2009-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2009b: Gallium [Advance Release]. In: 2007 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. March, 2009. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2007-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2010a: Gallium. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2010, 58-59. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2010-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2010b: Gallium [Advance Release]. In: 2008 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. May, 2010. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2008-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2011a: Gallium. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2011, 58-59. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2011-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2011b: Gallium [Advance Release]. In: 2009 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. April, 2011. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2009-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2012a: Gallium. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2012, 58-59. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2012-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.

- JASKULA B.W. 2012b: Gallium [Advance Release]. *In: Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals.* U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. February, 2012. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2010-galli.pdf> Letöltés: 2013. 01. 21.
- JASKULA B.W. 2013a: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2013, 58-59. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2013-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 02. 12.
- JASKULA B.W. 2013b: Gallium [Advance Release]. *In: Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals.* U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. February, 2013. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2011-galli.pdf> Letöltés: 2013. 01. 21.
- KISS J. 1982: *Ércteleptan II.* Tankönyvkiadó, Budapest, 731 p.
- KRAMER D.A. 2004a: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2004, 64-65. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimcs04.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2004b: Gallium. *In: 2004 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimyb04.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2005: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2005, 64-65. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimcs05.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2006a: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2006, 66-67. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimcs06.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2006b: Gallium. *In: 2005 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. July, 2006. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimyb05.pdf>. Letölés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2007a: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2007, 62-63. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/gallimcs07.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2007b: Gallium. *In: 2006 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. July, 2007. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2006-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.
- KRAMER D.A. 2008: Gallium. *In: Mineral Commodity Summaries.* U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. January, 2008, 64-65. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2008-galli.pdf>. Letöltés: 2013. 01. 21.

- MASTALERZ M. & DROBNIK A. 2012: Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology* **94**, 302–313.
- MATOS G.R. & KRAMER D.A. 2005: Gallium End-Use Statistics. U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/gallium-use.pdf>. Letöltés: 2013. 02. 11.
- MELCHER F. 2003: The Otavi Mountain Land in Namibia: Tsumeb, germanium and snowball Earth. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **148**, 413–435.
- MIKHAILIK P.E. & KHANCHUK A.I. 2011: Ferromanganese Crusts from Submarine Volcanoes of Backarc Basins as a New Genetic Type of Gallium Deposits. *Doklady Earth Sciences* **439/2**, 1060–1062.
- MINDAT.ORG 2012: URL: www.mindat.org. Letöltés: 2012. 12. 01.
- MISHRA, C.R. & NAIR M.K.B. 2008: Bauxite to gallium – the electronic metal of the twenty first century. In: DE YOUNG, D.H. (ed): *Light Metals*. The Minerals, Metals & Materials Society, 101–105.
- OTTE M-U. 1953: Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. *Chemie der Erde* **16**, 239–294.
- PHIPPS G., MIKOLAJCZAK C. & GUCKES T. 2008: Indium and Gallium: long-term supply. *Renewable Energy Focus* **9/4**, 56–59.
- POLMEAR I.J. 1993: The elements. In: DOWNS, J. A. (ed): *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, and Thallium*. Chapman & Hall, 81–110.
- RANKAMA K. & SAHAMA T.G. 1950: *Geochemistry*. The University of Chicago Press, Chicago, 912 p.
- RUDNICK R.L. & GAO S. 2003: Composition of the Continental Crust. In: RUDNICK, R. L. (ed): *Treatise on Geochemistry, Volume 3: The Crust*. Elsevier, 683 p. URL: www.geol.umd.edu/~rudnick/Webpage/Rudnick_Gao_Treatise.pdf (2012. 12. 08.)
- RYTUBA J.J., JOHN D.A., FOSTER A., LUDINGTON S.D. & KOTLYAR B. 2003: Hydrothermal Enrichment of Gallium in Zones of Advanced Argillic Alteration – Examples from the Paradise Peak and McDermitt Ore Deposits, Nevada. Contributions to Industrial-Minerals Research, Chapter C. *U.S. Geological Survey Bulletin* **2209-C**, 1–16. URL: <http://pubs.usgs.gov/bul/b2209-c/b2209c.pdf> Letöltés: 2013. 02. 21.
- SCHLÜTER J. & MALCHEREK T. 2011: Galloplumbogummite, IMA 2010-088. CNMNC Newsletter No. 9, August 2011, 2537. *Mineralogical Magazine* **75**, 2535–2540.
- SCHLÜTER J., GEISLER T., POHL D. & THOMAS S. 2010: Krieselite, $\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2$: A new mineral from the Tsumeb mine, Namibia, representing the Ge analogue of topaz. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **187**, 33–40.
- SCHLÜTER J., KLASKA K-H., ADIWIDJAJ G. & GEBHARD G. 2003: Tsumgallite, $\text{GaO}(\text{OH})$, a new mineral from the Tsumeb mine, Tsumeb, Namibia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* **2003/11**, 521–527.
- STOIBER R. E. 1940: Minor elements in sphalerite. *Economic Geology* **35/4**, 501–519.
- STRUNZ H. 1965: Söhngeit, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, ein neues Mineral. *Naturwissenschaften* **52/17**, 493.

- STRUNZ H., GEIER B.H. & SEELIGER E. 1959: Gallite, CuGaS_2 , das erste selbstständige Galliummineral, und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb- und Kipushi-Mine. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte Abteilung A* **1958/11-12**, 241–264.
- SZÁDECZKY-KARDOSS E. 1955: *Geokémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 680 p.
- WANG W.F., QIN Y., LIU X.H., ZHAO J.L., WANG J.Y., WU G.D. & LIU J.T. 2011: Distribution, occurrence and enrichment causes of gallium in coals from the Jungar Coalfield, Inner Mongolia. *Chinese Science Bulletin* **54/7**, 1053–1068.
- WEBELEMENTS.COM 2012. URL: www.webelements.com/gallium/isotopes.html. Letöltés: 2012. 12. 05.
- WOOD S.A. & SAMSON I.M. 2006: The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* **28/1**, 57–102.
- ZHOU Y. & REN Y. 1981: Gallium distribution in coal of late permian coal fields, southwestern China, and its geochemical characteristics in the oxidized zone of coal seams. *International Journal of Coal Geology* **1/3**, 235–260.

GERMÁNIUM

HORVÁTH RÉKA*

Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: horvathreka88@gmail.com

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A germánium tulajdonságai	80
A germánium geokémiája	81
A germánium teleptani dúsulási lehetőségei	82
Vulkáni masszív szulfidtelepek (VHMS – volcanic-hosted massive sulphide)	85
Porfíros és stockwerk Cu-Mo-Au-telep	85
Porfíros és stockwerk Sn-Ag-telep	85
Teléres Ag-Pb-Zn(-Cu)-telep	85
Üledékes masszív szulfid (SHMS – Sedimentary Hosted Massive Sulphides)	85
Zn-Pb-Cu(-Ba)-telepek	85
Karbonátos üledékes Pb-Zn(-Ag)-telepek	86
Nem szulfidos ólom-cinktelepek	86
Vasoxidos ércek	87
Szén- és lignittelepek	87
A germánium ásványai	87
A germánium bányászata, készletei és világkereskedelmi adatai	90
Bányászati adatok	90
Világkereskedelmi adatok	91
Oroszország és Kína	91
Amerikai Egyesült Államok	91
Mexikó	91
Alkalmazás, felhasználás	94

Hazai lelőhelyek rövid összefoglalása	95
Dunántúli-középhegységi eocén kőszenek	95
Mátra-hegységi hidrotermás képződmények nyomelemtartalma	96
A velencei-hegységi ércesedések nyomelemtartalma	97
Mecsek-hegység	98
Alsó-liász kőszénösszlet	98
Egyéb mecseki előfordulások	100
Az észak-magyarországi miocén szénmedencék	100
Budai-hegység	100
Kőszegi-hegység	100
Összefoglalás, kutatási ajánlás	101
Irodalomjegyzék	101

A germánium tulajdonságai

1886-ban a Freibergi Bányászati Akadémia egyik professzora, Clemens Winkler új elemet fedezett fel az argirodit ásványban. Átfogó vizsgálata során rájött, hogy a Mengyelejev által megjósolt hiányzó elemet, az ekaszilíciumot fedezte fel, melyet hazájáról germániumnak nevezett el.

A germánium szürkésfehér fém. Fontosabb fizikai és kémiai tulajdonságait az 1. táblázat mutatja be.

Név	Germánium
Vegyjel	Ge
Rendszám	32
Atomtömeg (g/mol)	72,64
Atomsugár (Å)	0,45
Sűrűség (g/cm ³) szobahőmérsékleten	5,323
Olvadáspont (°C) normál légnyomáson	938,25
Forráspont (°C) normál légnyomáson	2833
Elektronegativitás	2,01
Keménysége	6,5

1. táblázat. A germánium fontosabb fizikai, illetve kémiai tulajdonságai

A fenti táblázatban említettekén kívül jellemző a germániumra, hogy szobahőmérsékleten nem, de oxigénben izzásig hevítve oxidálódik. Folyékony halmazállapotban nagyobb a fajlagos sűrűsége, mint szilárd állapotban. Félvezető. klark-nagyságrendje 10⁻⁴%.

A germánium geokémiája

HÖLL et al. (2007) alapján a germánium sziderofil, litofil, kalkofil és organofil elemként fordulhat elő geológiai környezettől függően.

A germánium sziderofil jellegét bizonyítja, hogy a meteoritok vas és tellúrvas fázisában 500 ppm-es koncentrációt is elérhet.

A kontinentális kéreg az óceáni kéreghez és a felső köpenyhez képest relatíve több germániumot tartalmaz, ami az elem litofil jellegét támasztja alá. A magmás kőzetek mintegy 0,5–6 ppm germániumot tartalmaznak kemizmustól és kristályossági foktól függetlenül, bár a késői magma differenciátumokban (muszkovit gránit) és magas illókoncentráció során kristályosodott kőzetekben (pegmatit, greizen, szkarn) vagy hidrotermás fluidum jelenlétében létrejött kőzetegységben (hidrotermás szulfid érctelep) viszonylag koncentráltabban fordul elő. A savanyú kőzetek muszkovit csillámjainak lebomlása során viszonylag jelentős mennyiségű germánium szabadul fel. Ez a folyamat hozzájárul az elem szenekben való dúsulásához. Alkáli gránitok korai kiválású (220–140 °C) fluoritjaiban viszonylagos germániumdúsulások fedezhetőek fel (28 ppm körül). A szilikátos üledékes kőzetekben és metamorf megfelelőiben a germánium aránya a magmás kőzetekben mért értékekkel összevethető. Bizonyos agyapalákban a szerves anyag jelenlétének következtében az elem enyhe dúsulása tapasztalható. A karbonátos ásványokat és kőzeteket a kontinentális kéreghez képest alacsonyabb Ge-koncentráció jellemzi, míg evaporitos kőzetekben ritkán mutatható ki germánium.

A germánium kalkofil tulajdonságait a szilíciumtól való elkülönülése és a Ge-szulfidokban való előfordulása jelzi. A kalkofil jelleg egyértelmű a S-gazdag hidrotermás rendszerekben. A magas szulfidizációs fokú hidrotermás rendszerekben a germánium koncentrárolható, Ag- és Cu-szulfid ásványokhoz kötődően. Ón- és rézsulfidokban viszonylag nagy mennyiségben fordulhat elő az elem. Alacsony szulfidizációs fokú Pb-Zn-Ag-telepekben, az Ag-gazdag paragenézisekben jellegzetesen megjelenik az argirodit ásvány, míg a szfalerit kis Ge-tartalmú. Ezüstben szegény Pb-Zn-telepekben alacsony és közepes szulfidizációs fokú, alacsony hőmérsékletű rendszerekben a germánium minimális dúsulása jellemző. Ezekből tehát megállapítható, hogy az elem legmagasabb koncentrációja nem szilikátos kéregkörnyezetben, azaz Ag-Pb-Zn-gazdag és Cu-gazdag szulfidérc-telepekben, valamint szenekben és lignitekben várható.

A germánium organofil tulajdonságaira bizonyíték, hogy a szerves anyagban hasonló mértékben dúsulhat, mint egyes Zn-szulfid ércekben. A szén és lignit szerves anyaga meg tud kötni bizonyos elemeket (Ge, B, Be, U, Mo, V). A germánium dúsulása a szerves üledékekben kemiszorpciós folyamatok eredménye. A legnagyobb germánium koncentrációt a vitritben lehet találni. A progresszív szenesedési folyamatban a grafit képződése felé haladva a szén ger-

mánium tartalma folyamatosan csökken. Az egyes szénrétegek Ge-eloszlásában világszerte feltűnő laterális és vertikális különbségek tapasztalhatóak: a szénrétegek alsó és felső néhány centiméterében, a réteghatárokon található a legnagyobb dúsulás (több 10 ppm), míg a rétegek középső szakaszain a koncentrációja kevesebb, mint 1 ppm. Ezt a jelenséget nevezik a Zilbermints-törvénynek (YUDOVICH 2003). Ebből következik, hogy a vastag szénrétegekből álló összletek germániumtartalma kisebb, míg a vékony rétegekből álló széntelepeké nagyobb. Legnagyobb mennyiségben a vékony szénzsinórok és az elszigetelt szenesedett reliktumok tartalmazzák az elemet. Megállapítható továbbá, hogy az üledékes medence peremén képződött szenek gazdagabbak germániumban, mint a medence közepén képződött összlet. A germánium a szénben és lignitben főleg epigenetikus, a szénképződés korai szakaszában a tözeget és/vagy lignitet Ge-tartalmú fluidumok járták át. Ezen fluidumok a kapcsolódó kőzeteken (pl. muszkovit grániton, mivel a gránit agyagosodása során oldódik, majd a szénben kicsapódik a Ge, vagy szerves anyag tartalmú üledékes kőzeten) áthaladva dúsultak germániumban.

A germánium teleptani dúsulási lehetőségei

HÖLL et al. (2007) szerint a germánium különféle teleptípusokhoz kötődően is előfordulhat, melyet a 2. táblázat mutat be. A proterozoikum óta van lehetőség a Földön a szénképződésre, ezáltal a germániumnak a szénben való dúsulására is, abszorpciós folyamatok által. A legtöbb Ge-et hordozó érc alacsony hőmérsékletű, epigenetikus telepekhez kötődik. A legfőbb Ge-források az oxidok és hidroxidok, valamint a lignit- és széntelepek.

Teleptípusok	
VHMS Cu-Zn(-Pb)(-Ba) telep	
Porfíros és stockwerk Cu-Mo-Au telep	
Porfíros és stockwerk Sn-Ag telep	
Teléres Ag-Pb-Zn(-Cu) telep	
SHMS Zn-Pb-Cu(-Ba) telep	
Karbonátos (carbonate-hosted base metal deposit)	MVT Zn-Pb-Fe(-Cu)(-Ba)(-F)
	Ír típusú (IRT) Zn-Pb(-Ag)(-Ba)
	Alpi-típusú (APT) Zn-Pb
	Kipushi-típusú polimetallikus ércesedésben és ennek oxidációs zónájában előforduló Ge
Ge nem szulfidos Zn-Pb telepekben	
Ge vas-oxid ércekben	
Ge szén és lignit összletekben	

2. táblázat. Teleptani összefoglalás (HÖLL et al. 2007 alapján)

Érc-típus	Érc típus elhelyezkedése	Érc/ásvány	Mintaszám	Tartomány		Átlag
				min.	max.	
VMS Cu-Zn(-Pb)(-Ba)	Kelet-Pacifikus magaslat 21°N	cinkérc	2	65	100	
	Juan de Fuca Hátság	cinkérc	2	27	120	
	Galapagos rift	cinkérc	1			270
	Palinuro Seamount, Tírrén-tenger	cinkérc	3	20	46	33
	Kuroko-típusú telepek, Japán	szfalerit	132	<3	370	66
	Bousquet 2 bánya, Quebec, Kanada	szulfid érc	2	<10	85	
	É-Norvégia	szfalerit	10	<1	5	
	Skellefte megye, Svédország	szfalerit	32			<10
	Alpi paleozoikum VMS-telepei	szfalerit	5	<1	16	
Teléres-típusú Ag-Pb-Zn(-Cu)	Freiberg, Németország	szfalerit	9	0,6	1300	
	Bad Grund, Germany	szfalerit	12	16	110	
	Příbram, Cseh Köztársaság	szfalerit	3	1	1000	
	Noailhac - Saint-Salvy, Franciaország sztratiform	szfalerit	17		700	
	Noailhac - Saint-Salvy, Franciaország teléres	szfalerit	16	300	3000	
SHMS Zn-Pb-Cu(-Ba)	Meggen, Németország	szfalerit	1			10
	Rammelsberg, Németország	szfalerit	1			3
	Graz Paleozoikum, Ausztria	szfalerit	4			<10
	Red Dog bánya, Alaszka, USA	cinkkconc.				60
MVT Zn-Pb	Felső Mississippi Völgy, USA	szfalerit	6	<20	250	
	Central Missouri, USA	szfalerit	20	2	300	46
	DK Missouri, USA	szfalerit	154			11
	Viburnum sorozat, felső szakasz, USA	szfalerit	21	5	600	
	K Tennessee, USA	szfalerit	13			60
	Elmwood-Gordonsville, Tennessee, USA	cinkkconc.				400
	San Vincente, Peru	szfalerit	6	11	62	18
	Benue rough, Nigéria	szfalerit	13	42	220	
	Fankou, Kína	szfalerit	12	30	170	
	Pomerzany, Lengyelország	szfalerit	9	30	800	85
IRT Zn-Pb	Tynagh, Írország	szfalerit	11	1	27	
	Navan, Írország	szfalerit	3	1	72	
APT Zn-Pb	Bleiberg, Ausztria	szfalerit	146	22	1500	
		cinkkconc.				193
	Mezica, Szlovénia	szfalerit	41	20	1100	
		cinkkconc.				190
	Cave di Predil (Raibl), Olaszország	szfalerit	23	2	3000	
		cinkkconc.				544

3. táblázat. A germánium mennyisége különböző típusú ércekben, ppm-ben
(HÖLL et al. 2007)

A 3. táblázat az egyes érc típusokra mutat példát és megadja, mely ásványban mennyi germániumot mutattak ki (ppm-ben).

A 4. táblázat az egyes érc típusokban megjelenő azon ásványokat (és koncentrációjukat ppm-ben) mutatja, melyekből a Ge kimutatható. A 4. táblázatból kitűnik, hogy a legnagyobb mennyiségű germánium a szénben, lignitben; KPT (Kipushi Type), MVT (Mississippi Valley Type), VHMS (volcanic-hosted massive sulphide) ércesedésekben, valamint teléres Ag-Pb-Zn ércekhez kötődően jelenik.

	Ásványosodás típusa	Ge-hordozó ásványfázisok	Ge (ppm) 1<x<10
Szulfid ércek	VHMS Cu-Zn(-Pb) (-Ba)	szfalerit (bornit, renierit, germanit)	100
	Thereof (Kuroko-típus)	szfalerit, bornit, reniérít	300
	Porfiro és teléres stockwerk Cu-Mo-Au	CuAs-szulfidok, bornit, szfalerit (reniérít, germanit)	x×10
	Porfiro és teléres stockwerk Sn-Ag	argyrodit (Sn-ásványok, szfalerit)	x×10
	Teléres-típusú Ag-Pb- Zn(-Cu)	argyrodit, szfalerit	x×100
	SHMS Zn-Pb-Cu(-Ba)	szfalerit, wurtzit	x×10
	MVT, IRT, APT Zn-Pb	szfalerit, wurtzit	x×100
	KPT Cu-Pb-Zn-Ge	Ge-szulfidok, CuAs- szulfidok, bornit (szfalerit)	1000
Oxid ércek	KPT oxidációs zónák	vasoxidok, vas hidroxidok, szulfátok, arzenátok	1000
	Sn-szulfidok oxidációs zónái	másodlagos ón hidroxidok, ón oxidok	x×10
	nem szulfidos Zn-Pb	vas hidroxidok, willemitt- hemimorfitt	x×10
	vas oxid ércek	magnetit, hematit, martit, goethit	x×10
Szén és lignit telepek	szén és lignit		x×100
	szén és lignit hamu		1000

4. táblázat. Germániumtartalmú ásványok érc típusonkénti csoportosításban
(HÖLL et al. 2007)

Vulkáni masszív szulfidtelepek (VHMS – volcanic-hosted massive sulphide)

VHMS-telepek tenger alatti vulkanizmushoz kapcsolódóan jöhetnek létre eltérő tektonikai környezetekben. Az archaikumtól ismertek VHMS típusú telepek, és jelenleg is képződnek a szétterülő óceáni hátságok mentén. A masszív, sávós vagy lencse alakú szulfidos telepek általában erősen átalakult pirites zónák fölött helyezkednek el. A jelenleg is képződő Kelet-Pacifikus Hátság menti MOR (Mid Ocean Ridge – óceán közepi hátság) bazaltokban a Ge koncentrációja 100 ppm körüli.

Porfíros és stockwerk Cu-Mo-Au-telep

A legjelentősebb réz- és molibdéntelepek a porfíros és stockwerk típusú telepekhez kötődnek. A réz és molibdén mellett nagy mennyiségben fordul elő ebben a teleptípusban arany is. Melléktermékként viszonylag jelentős mennyiségű Rh, Se, Te és In is kapcsolódik ehhez a teleptípushoz. A germánium a porfíros ércetest külső zónájában (késői epitermás telérekben, érhalózatokban vagy breccsákban) dúsulhat Cu, Sn és Zn ásványokban.

Porfíros és stockwerk Sn-Ag-telep

A porfíros és stockwerk ón-ezüst-telepek elsősorban szubvulkáni, felzikus intrúziókhoz köthetők, főleg dácitokhoz és riodácitokhoz (A és S típusú). Ezen kőzetekben a Ge dúsulhat, elsősorban az ezüst ásványokba, így az argiroditba épülhet be.

Teléres Ag-Pb-Zn(-Cu)-telep

A teléres Ag-Pb-Zn(-Cu)-telep különféle befogadó kőzetekben fordulhat elő, így (meta-)üledékes és magmás kőzetekben, különböző tektonikai környezetekben. Az adott területen viszonylag gyakran előforduló ércelések akár a néhány méteres szélességet és több mint 1 km-es hosszúságot is elérhetik. A Németországban (Szászország) található freibergi poli-metallikus érctelepekből származó mintában fedezték fel először a germániumot.

Üledékes masszív szulfid (SHMS – Sedimentary Hosted Massive Sulphides)

Zn-Pb-Cu(-Ba)- telepek

Üledékes masszív szulfidtelepek üledékes medencékben jöhetnek létre (tengeri és törmelékeny kőzetekben) kontinentális peremeken vagy kratonon belüli riftes zónák mentén. Az óceánmedence aljzatán vagy az alatt a befogadó kőzettel konkordánsan települő, nagy laterális kiterjedésű, lencse alakú vagy táblás masszív szulfidok és szulfátok halmozódtak fel. Alárendelt mennyiségben fordulnak elő az üledékes befogadó kőzetekben vulkáni lávakőzetek, telérek, szillemek vagy vulkanoklasztitok. Az SHMS típusú telepek közül kerülnek ki a világ

legfőbb ólom és cink érctelepei. Ilyen típusú telepek a proterozoikum óta ismertek és jelenleg is ismertek. A germánium nyomelemként jelenik meg a cinkszulfidokban.

Karbonátos üledékes Pb-Zn(-Ag)-telepek

A magas hőmérsékleten képződött ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) karbonátos üledékes ólom-cinktelepekben gyakran jelennek meg vasdús szfaleritek, melyek germániumtartalma elenyésző, viszont indiumban jelentősen dúsulhatnak. Az alacsony hőmérsékleten képződött karbonátos üledékes ólom-cinktelepek alacsony vastartalmú szfaleritet tartalmaznak, ezek germániumtartalma gazdasági jelentőségű.

A karbonátos üledékes Pb-Zn-telepek többnyire nem metamorfizálódott, elsősorban karbonátos kőzetekben (karbonátokban, dolomitokban) jöhetnek létre magmás hatásra, de megjelenhetnek agyagpalákban is. Az érctest alakja lehet elnyúlt lencseszerű, masszív, érhálózatos, vagy hintett, az ércesedés megjelenhet továbbá lokálisan összeomlásos (kollapsz) vagy tektonikus breccsákban, karsztos üregekben vagy vetőzónák mentén üregkitöltőként is. A diszkordáns érctesteket törések, repedések, vetők vagy breccsás zónák határolják.

Ez a teleptípus többnyire epigenetikus, az ércásványok alacsony hőmérsékletű brine-ből (sósvízből) válnak ki.

Az érctelepben elsősorban szfalerit, galenit, fluorit, barit, dolomit, kalcit és kvarc jelenik meg közös ásványtársulásban. A réz- és vasszulfidok csak néhány telepben jelennek meg jelentős mennyiségben. Az érctelep genetikája komplex az ismétlődő oldódások és kicsapódások miatt, a fluidumok nagy távolságokon keresztül migráltak az üledékes medencék mély régióin keresztül. A fluidumok hőmérséklete többnyire $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti (főleg $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$), a nátrium-klorid tartalma 10-30 tömegszázalék körüli. A különböző eredetű fluidumok keveredése (például a tengervíz vagy a meteorikus víz hozzáadódása a felszín alatti hidrotermás eredetű fluidumokhoz) fontos szerepet játszhat az ércképződésben.

A karbonátos üledékes Pb-Zn ércesedésnek négy típusát (2. táblázat) különíthetjük el: Mississippi Valley-típusú (MVT), Ír-típusú (IRT), Alpi-típusú (APT) és Kipushi-típusú (KPT).

Nem szulfidos ólom-cinktelepek

A nem szulfidos cinktelepeknek két csoportját különíthetjük el: a szupergén és a hipogén típust. A szupergén nem szulfidos ólom-cinktelepek elsődlegesen a cinkszulfidok oxidációjával keletkezhetnek. A cinkkarbonátok (smithsonit és hidrocinkit) és -szilikátok (hemimorfit, willemit) a karbonátos üledékes Pb-Zn-telepek alacsony hőmérsékleten képződött oxidációs zónáiban, illetve a magas hőmérsékleten létrejött telepekben helyettesítő ásványként jelennek meg. A germániumdúsulások viszonylag ritkák ebben a teleptípusban.

A hipogén nem-szulfidos cinktelepek viszonylag ritkák a Földön. Feltehetően a redukált, cinkgazdag, kénben szegény fluidumoknak és az oxidált, kén-szegény fluidumoknak a keveredéséből származhatnak, willemites-franklinites-szfalerites összeteket alkotva, melyek Ge-tartalma jelentős lehet.

Vasoxidos ércek

Vasoxidos ércek gyakran dúsulhatnak germániumban, de a szkarnos telepekben található vas-oxidok Ge-tartalma általában alacsony.

Szén- és lignittelepek

A szenek és lignitek nagy mennyiségben tartalmazhatnak iparilag is jelentős koncentrációjú germániumot. A germánium szenekben való dúsulásával a Geokémiai tulajdonságok c. fejezet foglalkozik.

A germánium ásványai

A germánium ásványait a 5. táblázat foglalja össze STRUNZ & NICKEL (2001) munkája alapján. A germánium leggyakoribb ásványai az argirodit, briartit, germanit, reniérít és stottit, melyek főbb tulajdonságait a 6. táblázat foglalja össze (HÖLL et al 2007).

A szilíciumhoz hasonlóan a germánium is gyakran található tetraédes koordinációban. A földkéregben a legtöbb Ge a szilikát ásványokban található (néhány ppm-es koncentrációban), mivel a Si^{4+} -ot izomorf módon helyettesítheti a Ge^{4+} . A különböző szilikát típusokba eltérő koncentrációban épülhet be a Ge. A szilikát típusok Ge-koncentráció szerint csökkenő sorrendben: neoszilikátok (pl. topáz, gránát, olivin, titanit), szorosilikátok (epidot, zoisit), inoszilikátok (amfibol, piroxén), filloszilikátok (muszkovit, biotit, klorit), tektoszilikátok (kvarc, káliföldpát, plagioklász).

A szilíciummal ellentétben, a germánium gyakrabban fordul elő oktaédes koordinációban. A germanátok alacsonyabb nyomáson alakulnak át oktaédes szerkezetűvé, mint a szilikátos párjuk. A goethitekben a Ge helyettesítheti a 6-os koordinációban található vasat.

Egyes arzenátokban a Ge koncentrációja elérheti a néhány száz ppm-es értéket is. A szulfidokban, mint például a szfaleritben és wurtzitban a Ge nyomelemként van jelen, magas koncentrációban az alacsony vastartalmú ásványokban jelenik meg. Ge tekintetében gazdaságilag a szfalerit a legfontosabb ásvány, koncentrációja 3000 ppm-et is elérhet.

Magyarországról nem ismert germánium tartalmú ásvány.

	Ásvány	Képlet
Szulfidok	Argirodit	Ag_8GeS_6
	Putzit	$(\text{Cu}_4, 7\text{Ag}_3, 3)\text{GeS}_6$
	Briartit	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$
	Barquillit	$\text{Cu}_2(\text{Cd}, \text{Fe})\text{GeS}_4$
	Renierit	$(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_2(\text{Ge}, \text{As})_2\text{S}_{16}$
	Germanit	$\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$
	Germanocolusit	$\text{Cu}_{13}\text{V}(\text{Ge}, \text{As})_3\text{S}_{16}$
	Ovamboit	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Cu})_3\text{WGe}_3\text{S}_{16}$
	Catamarcait	Cu_2GeWS_8
	"Ge-stannoidit"	$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_{12}$
	Morozeviczit	$(\text{Pb}, \text{Fe})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$
	Polkovicit	$(\text{Fe}, \text{Pb})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$
Oxidok	Argutit	GeO_2
	Brunogeierit	$\text{Fe}_2(\text{Ge}, \text{Fe})\text{O}_4$
	Eyselit	$\text{FeGe}_3\text{O}_7(\text{OH})$
Hidroxidok	Stottit	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$
	Manganostottit	$\text{MnGe}(\text{OH})_6$
Szulfátok	Itoit	$\text{Pb}_3[\text{GeO}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$
	Fleischerit	$\text{Pb}_3\text{Ge}[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \times 3\text{H}_2\text{O}$
	Schaurteit	$\text{Ca}_3\text{Ge}[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \times 3\text{H}_2\text{O}$
	Cararait	$\text{Ca}_3\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \times 12\text{H}_2\text{O}$
Germanátok	Otjismeit	PbGe_4O_9
	Bartelkeit	$\text{PbFeGe}_3\text{O}_8$
	Carboirit	$\text{FeAl}_2[(\text{OH})_2\text{OGeO}_4]$
	Germanium-lepidomelán	$(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}_6[\text{Ge}_5\text{Al}_3\text{O}_{20}](\text{Cl}_2(\text{OH})_2)(?)$
Szilikátok	Mathewrogersit	$\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Al}_3\text{Ge}[(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6]$

5. táblázat. Germániumtartalmú ásványok
(HÖLL et al. 2007)

Ásvány	Argirodit	Briartit	Reniérit	Germanit	Stottit
Képlete	Ag_8GeS_6	$(\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{GeS}_4)$	$\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge},\text{Zn})\text{S}_4$	$\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$	$\text{Fe}^{2+}\text{Ge}^{4+}(\text{OH})_6$
Kristály-rendszere	rombos álköbös	tetragonális	tetragonális álköbös	köbös	tetragonális, álköbös
Megjelenése	áloктаéderes, áldodekaéderes, álhexaéderes	szemcsék	izometrikus hintett szemcsés foltok	kocka alakú, tömeges összenövésben reniérittel	dipiramisos. Áloктаéderes
Hasadása	nincs	nincs	nincs	nincs	jó
Keménysége	2,5–3	4–4,5	3,5	4	4,5
Sűrűsége (g/cm^3)	6,29	4,337	4,38	4,46–4,59	3,596
Színe	acélszürke vörös árnyalattal, fekete bevonattal	reflexiós színe szürke, szürkés-kék	bronzbarna	vörösszürke, tompa barna bevonattal	barna, zöld, narancssárga, vörös
Karca	szürkésfekete		fekete	sötétszürke, fekete	szürkésfehér
Fénye	erősen fémes	fémes	fémes	fémes, fénytelen	gyanta, gyémánt, zsír
Érc-mikroszkópia	nem izotróp, enyhén pleokroós, élénk anizotrópia		anizotrópia	színe világos barnás-rózsaszíntől ibolyás-szürkéig változik, teljesen izotróp	
Genetika	hidrotermás	zárványként más szulfidokban	hidrotermás	hidrotermás	másodlagos
Egyéb				salétromsavban oldódik	

6. táblázat. A germánium fontosabb ásványai és azok főbb tulajdonságai
(FEHÉR 2009 és KOCH & SZTRÓKAY 1967 alapján)

A germánium bányászata, készletei és világkereskedelmi adatai

Bányászati adatok

2011-ben a világon 100–120 tonna germániumot termeltek, 2008-ban 140 tonnát. Ennek legnagyobb részét Kínában bányászták (kb. 80 tonnát), ennél kevesebbet Oroszországban (kb. 5 tonnát) és az Egyesült Államokban (kb. 3 tonnát). Valószínűsíthetően Mexikó is jelentős kapacitásokkal rendelkezik, bár konkrét adatokat nem sikerült elérnünk. A germánium nem egyszerűen csak kis mennyiségben és alacsony koncentrációban fordul elő, hanem rendszerint csak más ásványi anyagokkal együtt bányászható gazdaságosan. Ipari előfordulásai jellemzően három csoportba sorolhatók:

- Egyes cinkérc-telepekből – főként szfaleritből – a cink-koncentrátumból kivonható. Különösen üledékes befogadó kőzet, masszív Zn-Pb-Cu(-Ba) ércesedés mellett, illetve karbonátos beágyazó kőzetű Zn-Pb-telepek esetében jellemző. Például az USA Alaszka és Washington államaiban termelt cinkérc-koncentrátumból Kanadában vonnak ki germánium vegyületet (XIAOYU BI 2006). A szulfidot oxidálják ($\text{GeS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{SO}_2$), melyből klórozással ($\text{GeO}_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{GeCl}_4 + \text{O}_2$) vagy sósavazással ($\text{GeO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) $\times \text{GeCl}_4$ vegyületet, illetve a vas-kohászatban szokásos redukciós eljárással ($\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ vagy $\text{GeO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ge} + \text{CO}_2$) elemi germániumot állítanak elő. Ilyen forrásból származik a germánium nagyobbik része (BLEI-WAS 2010), főként Kanadából és Kínából. A cinkkoncentrátumból legalább hatkilences tisztaságú – 99,9999 m% Ge-tartalmú – fém germánium állítható elő, melynek szennyezőanyag-tartalma legfeljebb 100 ppm, amiből az elektromosan aktív rész maximum 0,5 ppb.

	2003 ¹	2004 ¹	2005 ²	2006 ³	2007 ⁴	2008 ⁵	2009 ⁶	2010 ⁷	2011 ⁸	2012 ⁹	Készletek 2004-2011 ¹⁻⁹
Kína	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a. (100 ⁶)	100 (80 ⁷)	80	80	90	n.a.
Oroszország	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a. (5 ⁶)	5	5	5	5	n.a.
USA	12	15 (4,4 ²)	4,5	4,6 (4,5 ⁴)	4,6	4,6	4,6	4,6 (3 ⁸)	3	3	45
Más országok	32	35* (82,6 ²)	85,5*	95,4* (85,5 ⁴)	95* (100 ⁵)	100* (30 ⁶)	30	30	30	30	n.a.
Összesen (kerekítve)	44	50 (87 ²)	90	100 (90 ⁴)	100 (105 ⁵)	105 (140 ⁶)	140 (120 ⁷)	120 (118 ⁸)	118	128	n.a.

7. táblázat. A germánium bányászata országoként 2003–2012 között.

Zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatokor megállapított érték olvasható.

A *-gal jelölt mennyiségek Kína és Oroszország adatait is tartalmazzák

¹GEORGE (2005), ²GABBY (2006), ³XIAOYU BI (2007a), ⁴SMITH (2008), ⁵GUBERMAN (2009a),

⁶GUBERMAN (2010), ⁷GUBERMAN (2011a), ⁸GUBERMAN (2012), ⁹GUBERMAN (2013)

- Bizonyos széntüzelésű erőművi pernyékből vízzel szintén lúgoznak ki germániumot, a szfalerites eredetűnél kevesebbet. (BLEIWAS 2010)

- Az elhasznált elektronikai eszközök visszaforgatása és az abból való germánium kinyerés 2000-ben még igen alacsony fokú volt (JORGENSEN 2002). Ezzel szemben jelenleg a világon a germánium szükséglet 25–35 %-át hulladék anyagok visszaforgatásából származik. Azon belül is az Egyesült Államokban az optikai szálak 70–80 %-át visszaforgatják (GUBERMAN 2011d, JORGENSEN 2002).

Egyes országok germánium termelése a 7. táblázatban és 1. ábrán olvashatók. Az árakra az USA importáiraiból (8. táblázat) lehet következtetni: a bányászott és a hulladék visszaforgatással előállított germániumára egyaránt, mert mindkettőnek az árát a határ-reálköltség szabja meg.

Világkereskedelmi adatok

Oroszország és Kína

Sajnos, bár a világ legnagyobb termelői, szinte semmilyen adatot nem lehet találni ezen országok germánium-bányászatáról, pedig Oroszországnak és Kínának is jelentős készletei vannak széntelepekben a cink-ércesedéshez kapcsolódón kívül. Az orosz Távol-Keleten, Szahalin-szigeten és Vlagyivosztoktól ÉK-re található széntelepek rejtenek nagy mennyiségű germániumot. A kínai készletek Lincang (Yunnan tartomány) környékének lignittelepeiben és Xilinhaote (Belső-Mongólia) széntelepeiben található. Cink-ólomércesedéshez kapcsolódóan Fankou (Észak-Guangdong, Dél-Kína) területén található jelentős telepek.

Amerikai Egyesült Államok

A Teck Alaska Inc. germánium tartalmú cinkércet termel a Red Dog – cink-ólom-ezüst (bárium) – külfejtésében Alaszkában. Ez a világ legnagyobb cinkbányája, és egyben a legnagyobb cinkérc-telepe. A telepet az 1950-es években fedezték fel. A felvonulás, az utak és a kikötő építése valamint a bánya megnyitása csak 1987-ben kezdődött, maga a termelés pedig 1989-ben. (KELLEY et al. 2002)

Mexikó

A War Eagle cég tervezi a Chihuahua-ban, Mexikóban található, jelenleg nem üzemelő Tres Marias cink- és germániumbánya újraindítását. A felszín alatti kutatófúrások jelentős mennyiségű cink és germánium jelenlétére utalnak. (CANADIANMININGJOURNAL.COM 2013)



1. ábra. A germánium bányászatának 21. századi nagyságrendje a világ különböző országaiban
(a jelek mérete a kitermelés nagyságrendjével arányos)

	Belgium	Egyesült Királyság	Franciaország	Németország	Hong Kong	India	Izrael	Japán	Kanada	Kína	Oroszország	Svájc	Tajvan	Más ország	Összesen
2003 ¹	2710	25	n.a.	1140	50	n.a.	66	n.a.	521	2660	1950	9	n.a.	n.a.	9130
	1052	776	n.a.	991	612	n.a.	936	n.a.	643	572	672	261	n.a.	n.a.	795
2004 ¹	2710	25	n.a.	1140	50	n.a.	66	n.a.	521	2660	1950	9	n.a.	n.a.	9130
	1052	776	n.a.	991	612	n.a.	936	n.a.	643	571	672	261	n.a.	n.a.	795
2005 ¹	9060	1	n.a.	2300	n.a.	184	16	45	282	3110	1740	n.a.	n.a.	n.a.	16700
	544	5810	n.a.	1022	n.a.	728	1106	713	677	669	856	n.a.	n.a.	n.a.	671
2006 ²	11400	19	n.a.	481	595	n.a.	7	254	426	3770	2610	n.a.	n.a.	137	24100
	518	1426	n.a.	1108	681	n.a.	904	661	831	735	1100	n.a.	n.a.	847	743
2007 ³	10100	2	n.a.	4990	n.a.	n.a.	25	n.a.	1300	4410	4510	n.a.	n.a.	27	25400
	916	2405	n.a.	1419	n.a.	n.a.	1616	n.a.	749	925	1264	n.a.	n.a.	993	1071
2008 ⁴	18300	62	22	1890	503	n.a.	n.a.	n.a.	173	14000	5280	n.a.	n.a.	13	40200
	537	4145	1668	2026	755	n.a.	n.a.	n.a.	1012	1236	1472	n.a.	n.a.	2515	987
2009 ⁵	5490	53	124	2360	363	n.a.	n.a.	203	796	14000	5980	n.a.	n.a.	38	29400
	1086	638	735	1818	1047	n.a.	n.a.	911	534	1057	1488	n.a.	n.a.	1060	1330
2010 ⁶	1560	n.a.	70	2320	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	70	18100	2620	n.a.	n.a.	312	27000
	1731	n.a.	1005	1427	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	221	801	1317	n.a.	n.a.	590	959
2011 ⁷	5300	n.a.	n.a.	776	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	215	17400	4040	n.a.	500	83	28300
	1491	n.a.	n.a.	1443	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1093	1414	1272	n.a.	602	366	1392

8. táblázat. Az USA germánium importjában regisztrált évenkénti mennyiség és átlagos egységárak (US\$/kg) a 2003 és 2011 közötti időszakban országonként. n.a.: nincs adat

¹XIAOYU B1 (2006), ²XIAOYU B1 (2007b),

³GUBERMAN (2008), ⁴GUBERMAN (2009b), ⁵GUBERMAN (2011b), ⁶GUBERMAN (2011c), ⁷GUBERMAN (2011d)

Alkalmazás, felhasználás

A germánium félvezető tulajdonságát az elektronikai ipar hasznosítja. Polietilén-tereftérát (PET) polimerizációval történő előállításához germániumot (GeO_2 formájában) használnak katalizátorként (MATOS et al. 2005).

Az üveghez GeO_2 -t hozzáadva, annak fénytörési tulajdonságai megváltoznak, az infravörös sugárzásra áteresztővé válik az üveg. Ezt a tulajdonságát használják fel különböző optikai eszközök készítésekor (mikroszkóp objektívek és nagy látószögű kamerák lencséje, éjjellátó eszközök). A hadiipar is hasznosítja, emellett az autógyártásban és televíziókészülékekben is megtalálható. Az utóbbi időszakban sokrétű felhasználhatósága miatt a Ge iránti kereslet megnövekedett, mivel a LED (solid-state light emitting diodes) is tartalmaz germániumot, illetve használják a telekommunikációs száloptikai eszközökben is (MATOS et al. 2005).

Az elektrotechnika is hasznosítja a germániumot a nagy frekvencia és alacsony energiafogyasztása miatt (a GeSi chipek sokkal energiahatékonyabbak, mint a klasszikus Si alapú chipek). Széles hőmérsékleti tartományban használható, ezért vezeték nélküli eszközökben gyakran hasznosítják, emellett a kohászatban és a kemoterápiás berendezésekben is használják kedvező tulajdonságaikért. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy a germánium a szilíciummal helyettesíthető, ami olcsóbb is. A mennyiségi megoszlás az Egyesült Államokból származó adatok szerint a 9. táblázatban olvasható (MATOS et al. 2005).

	1975	1988	2003
Infravörös rendszerek	10	27	5
Félvezetők	9,2	2,4	
Optikai szálak, száloptikák		3,2	4
Sugárzás érzékelők		2,8	
Napelemek			2,4
PETP gyártási katalizátorok			7
Egyéb	0,8	4,8	1,6
Összesen	20	40	20

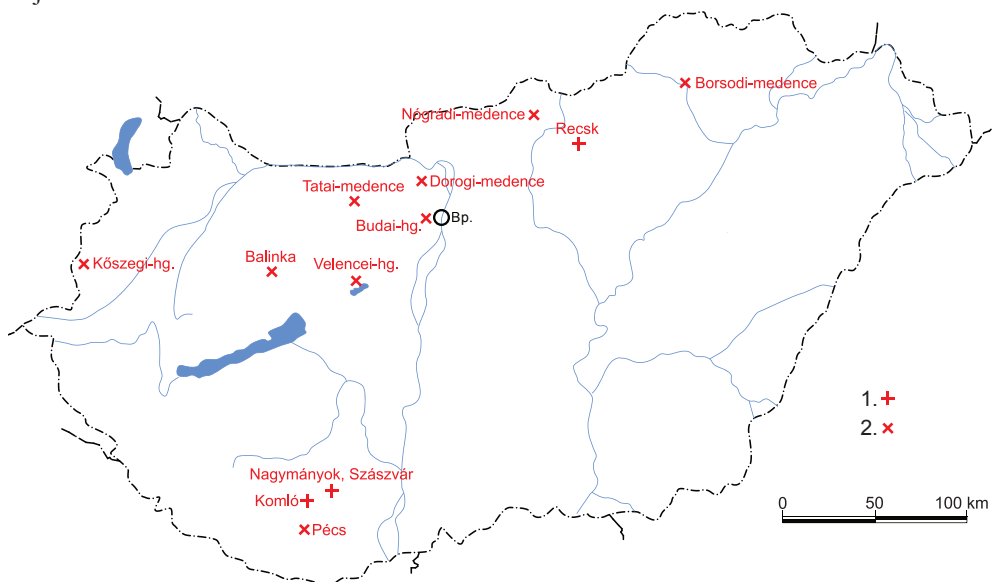
9. táblázat. A germánium főbb felhasználási területei az USA-ban t-ban (MATOS et al. 2005)

A germánium iránti kereslet a digitális videolemezek (DVD), SiGe chipek, Ge alapú félvezetők és egyéb elektronikai eszközökben való felhasználhatósága miatt növekszik. A telekommunikációs eszközökben a GaAs SiGe-dal való helyettesíthetősége következtében a germánium előtt fényes, hosszú jövő áll. Az űrszondák fémes részeiben a Ge, Ga, Yb beépíté-

se az adott eszköz széles hőmérsékleti tartományban történő felhasználását segíti elő. A LED izzókban és miniatűr chipekben a szilícium germániummal való helyettesíthetőségére fókuszálva (a germánium jó szigetelőképessége miatt) további kísérletek és kutatások folynak.

Hazai lelőhelyek rövid összefoglalása

A magyarországi germániumdúsulások és indikációk földrajzi elhelyezkedését a 2. ábra mutatja be.



2. ábra. A germánium magyarországi előfordulásai
1. reménybeli indikációk, 2. egyéb indikációk és nyomok

Dunántúli-középhegységi eocén kőszén

A Bakonyban a Balinka II. terület eocén barnakőszénösszletén végzett geokémiai elemzések kimutatták a Ge jelenlétét, illetve a barnakőszén horizontális és rétegeken belüli eloszlását. A Balinka II. terület II. és III. telepének nyomelem-összetétele meglehetősen hasonló, viszont Ge, Be és Y tartalma jelentős eltéréseket mutat. A telepsoporton belül a nyomelem-átlagok vertikális változása figyelhető meg: a germánium a telepsoport tetején dúsul, másrészt a Ge-koncentráció egyéb ritkafémekével együtt (Zn, Sc, Ti, Ce, Y) jellemzően a peremi kifejlődésekben nagyobb. Az eltérés adódhat az összlet képződése során a beszállított anyag és a lágban áramló oldat összetételének változásából, illetve a hamuanyag mennyiségétől.

A széntelepek „átlagos” hamutartalma eltérő. A hamutartalom eloszlása a képződési viszonyokra vezethető vissza. Az I. telep nyugodt környezetben képződött, viszonylag távol a törmelékanyag behordódási helyeitől, így alacsony hamutartalmú kőszén keletkezett. A Ge (egyéb ritkafémekkel együtt) a rekonstruált, egykori lápmedence partszegélyén, a peremi kifejlődésekben mutat maximumot. Az oldatokban érkező germániumot az egykori tőzegláp hamar kiszűrte, míg a többi elem a beszállított szervesetlen anyaghoz is kapcsolódik. A germánium a dudari szénekben sokkal nagyobb koncentrációban jelenik meg, mint a balinkai szénekben (ÓDOR 1969).

Szenes agyagokban <40 ppm Ge-tartalmat mutattak ki. A kőszén hamutartalmának csökkenésével a germániumértékek nem mutatnak változást. A Balinka 217. fúrásmintáiban a területi átlagot meghaladó mennyiségű germánium található. A germánium területi átlagkoncentrációja meghaladja az üledékes átlagot, a többi elemkoncentráció ez alatt marad. A legkisebb (9%) hamu és kis pirittartalmú kőszénben az Ag és Ge mellett a Sr, Ba, Ga, B és Mn mutatót kiemelkedő koncentrációt (CSÁSZÁR 1967).

A Tatabányai-medencében LEFLER (1981) a Tatabányai Szénbányák részére elemzett 6 db eocén szén- és 2 db eocénfedős bauxitmintából a ritkaföldfémek mellett 60 ppm germániumot mutatott ki.

Még K-ebbre, a Pilisben KONRÁD et al. (2000) a pilisszentiváni, eocén korú agyagos szénben 0,001% germániumot mutatott ki.

Mátra-hegységi hidrotermás képződmények nyomelemtartalma

SÁMSONI (1966) megállapította, hogy a parádsasvári paleogén andezithez kötődő ércek germánium tartalma hazai viszonylatban a legnagyobb. FÉLEGYHÁZI (1968) a galenitokban germániumot nem tudott kimutatni, illetve a piriteknek nincs germánium tartalma. A kalkopiritek Ge-koncentrációja átlagosan 17 g/t, a szfaleritokban ez az érték még alacsonyabb, 5 g/t körüli.

NAGY (1971) a germániumot mind a paleogén kelet-mátrai, mind a miocén közép-mátrai ércesedés jellemző nyomelemének vélte. FÖLDVÁRINÉ VOGL (1967) adatai alapján az elem legnagyobb koncentrációit a kelet-mátrai fakóércekből és szfaleritekből lehetett kimutatni, mely ipari szempontból is hasznosítható lehet, így javasolták a recski rézkoncentrátum germániumtartalmának vizsgálatát. NAGY (1971) szerint a kelet-mátrai (elsősorban recski) paleogén ércesedési terület a ritkafém-dúsulások tekintetében az egyik legreményteljesebb terület.

BAKSA (1975) szerint a recski mélyszinti andezites és dioritos kőzetekben a Ge jelentősen dúsul a földkéreg átlagához képest, sőt a savanyú és bázisos kőzetek világátlagánál is jobban dúsul.

A recski szkarnos kőzetekben csak néhány mintában tapasztalható a Ge jelentősebb dúsulása. Legnagyobb koncentrációban a szkarnos kalkopirit-es-fakóérces fáciesben találták, itt 20-szoros dúsulása volt tapasztalható. Ezen kívül magas Ge-értékeket mértek egyes szfaleritokban is (20 g/t). A rézkoncentrátumok 30 g/t germániumot tartalmaznak, annak ellenére, hogy a kalkopiritokban viszonylag alacsony értékei tapasztalhatóak (CSILLAG 1973).

CSILLAG (1974) a recski ásványpreparátumok ritkafémtartalmát vizsgálta: 23 darab kalkopirit mintából átlagosan 36 g/t Ge-ot mutatott ki, a kimutatott legnagyobb érték 230 g/t, a legalacsonyabb pedig 40 g/t volt. 12 szfalerit mintában átlagosan 47 g/t volt az elemkoncentrációja, maximálisan 100 g/t, minimálisan pedig 67 g/t. A kipreparált fakóércek egyikében 130 g/t, míg a másik két mintában 500 g/t Ge-ot mutattak ki. Négy enargit példányban 25 g/t Ge-ot mértek, míg 2 db limonit mintából 80 g/t Ge-koncentrációt mutattak ki.

CSILLAG (1975) szerint a recski andezitek kalkofílelem-tartalma az átlagosnál jóval magasabb, ezekben a kőzetekben a Ge kalkofílelemként jelenik meg. A hidrotermás képződmények szulfid- és szulfáttartalma 30–90% közötti, melyek kalkofílelem-tartalma erősen megnövekedett. Így művelhető minőségű Cu-, Zn-, Pb-telepek keletkeztek, és helyenként jelentősebb Mo, As, Sb, másutt kisebb Ag-, Cd-, Ga-, Ge-, In- és Re-dúsulások tapasztalhatóak. A ritkaelem-dúsulások kivétel nélkül az érctelepekhez kapcsolódnak.

CSONGRÁDI (1975) a recski mélyszinti ércelőfordulás fő érc típusainak (porfíros rézérc, kalkopirit, pirites szkarnérc, kalkopirit-magnetit-pirhotinos szkarnérc, szfalerit-piritkalkopirit szkarnérc, pirites-szfalerites hidrotermás metasomatikus érc, szfalerit-galenites hidrotermás metasomatikus érc, illetve hidrotermás teléres breccsás érc) nyomelemtartalmát vizsgálta. A minták átlagosan 2–5 g/t Ge-ot tartalmaztak, maximális értékei 2–90 g/t közt változtak. A legmagasabb koncentrációértékeket a szfalerit-galenites hidrotermás-metasomatikus ércekben mérték.

CSEH NÉMETH (1984) a szkarnos köpeny kőzeteiben a járulékos elemek eloszlását vizsgálva a Ge megjelenését is kimutatta. Koncentrációja a Clark értékhez képest magasabb, de a 10-szeres dúsulást nem éri el. A Ge megjelent az intrúzióban, az exo- és endoszkarnban is.

A velencei-hegységi ércesedések nyomelemtartalma

A velencei-hegységi karbon-perm korú gránitos testhez kötődő ércesedésekben a germánium cinkkel együtt dúsult. Ércelésekben, ércszinórokban gyakran nagy mennyiségben van jelen a germánium, de csak elszórtan jelentkezik. A germánium megjelenése alacsonyabb képződési hőmérsékletre utal. Színképelemzési adatok (BÖJTÖSNÉ VARRÓK 1967) alapján a szfaleritokban 220, 280 és 150 g/t germánium volt kimutatható.

A szűzvári fluoritbánya, a pátkai ércbánya, a Sukoró – Ördög-hegyi táró galenitjében, <6 g/t germániumot mutatott ki NAGY (1980). A pátkai ércbánya szfaleritjében <6–30 g/t koncentrációértékeket mutatott ki, a Felső-Retezi kőfejtő szfaleritjében is elérte a Ge- koncentráció a 10 g/t. A velencei-hegységi piritekben, gélpiritekben, kalkopiritekben és molibdenitekben a germánium koncentrációja <6 g/t alatt maradt (NAGY 1980).

Mecsek-hegység

Alsó-liász kőszénösszlet

CSALAGOVITS & VÍGHNÉ (1969) a mecseki alsó-liász kőszénösszletének geokémiai vizsgálatát végezte el. A geokémiai vizsgálatok során az ösföldrajzi viszonyok rekonstruálására is lehetőség adódott. A törmelékes anyag és vele a ritkafémek nagy része a Mecsektől északra található gránitos és metamorf kőzetösszletből származhat, az anyagszállítás fő iránya észak-déli. A lepusztulási terület kőzettani felépítése miatt a savanyú magmás kőzetekben dúsuló nyomelemek feldúsulása várható. A főként szerves anyagokhoz kötődő elemek (Ge, Be, részben Zr, Nb, Sc) a gránitokban és gránitpegmatitokban érik el magmás dúsulásuk maximumát. A mecseki kőszénösszlet legreményteljesebb ritkafémek a Be, Ga, Ge, Li, Mo, Nb, Pb, Sn, Tl és Zr. A törmelékesen szállított ritkaelemek maximumai a medence vagy a kőszénlápok északi peremén találhatóak. A kémiai kötéssel kapcsolt ritkaelemek főként a medence belsőbb régióiban jelennek meg.

A germánium, berillium, cirkon, tallium és arzén feltehetően magas dúsítási faktorral jellemezhetőek, azaz a színképanalitikai módszer kimutatási határát (<4 g/t) nem érték el, viszont a kőszénhamukban jelentős mennyiségben jelentkeztek.

CSALAGOVITS & VÍGHNÉ (1969) szerint a Be, Ge, Zr, Nb és Mo dúsítási tényezőjük alapján további kutatásra érdemesek. Ezek közül az egész területen a Ge és a Be a legreménytelibb. A mecseki kőszénhamu nyomelemtartalmának változását gyakorisági hisztogramokon ábrázolták: a germánium határozatlan, kétmaximumos görbét mutat, az aszimmetria feltehetően két egymáshoz közel lévő maximum terület kölcsönhatásából származik. Magas koncentrációértékei miatt további kutatása indokoltnak látszik.

A germánium a pirites és a kis pirittartalmú vitrinites kőszénben is nagy mennyiségben felhalmozódott, illetve a kőszénhamuban történő dúsulása is határozottan kimutatható. A Ge és a Co a vitrinithez kötődik, a vitritdús kőszéntelepek vagy teleprészek szegélyén várható a Ge legnagyobb dúsulása. A duritos kőszén ritkaelemtartalma igen alacsony.

A germánium átlagértékek horizontális eloszlása DNy-ról (Pécs, Pécs-Vasas, Pécsbánya-

telep) ÉK felé (Komló, Szászvár – Nagymányok) növekvő tendenciát mutat, tehát az elem az északi medencerészben nagyobb koncentrációértékeket mutat. Az alsóliász kőszén hamujának átlagos Ge- értékei: Pécsbányatelep 11 g/t, Pécsszabolcs 53 g/t, Pécs-Vasas 12,4 g/t, Zobák-Komló 72 g/t, Szászvár – Nagymányok (Északi-pikkely) 82 g/t. A kőszénhamun mért maximális germánium- koncentrációk pedig: Pécsbányatelep 25 g/t, Pécsszabolcs 250 g/t, Pécs-Vasas 25 g/t, Komló 400 g/t, Északi-pikkely 600 g/t. A mecseki kőszénhamuk összesítve, átlagosan 67 g/t Ge-ot tartalmaznak, a szórás 128%, a relatív hiba 16%, a dúsítási tényező 33. A dúsítási tényezőt a kőszénhamuban mért koncentrációk mértani átlaga és a Vinogradov által megadott üledékes átlag hányadosával számították. (CSALAGOVITS & VÍGHÉ 1969)

A kőszén germánium-tartalma a kőszénképződés során halmozódott fel diagenetikusan, a szerves anyag az elemet feltehetően a tözegképződés folyamán, a tözegen és a meddőüledéken átszivárgó híg porusvizekből adszorbeálja. A felhalmozódó germánium mennyiségét az átszivárgó oldatok germánium tartalma határozza meg. Vékony kőszéntelep esetében kevesebb szerves anyag köti meg az összes rendelkezésre álló germániumot, ami relatív elem-dúsulást eredményez. A germánium a széntelepen belül is anomáliát mutat, mely szintén diagenetikus folyamatokra vezethető vissza. A talajvíz szintjének ingadozása során áramló oldatokból a széntelepek szegélyein a nagyobb vitrittartalmú szintek szűrhették ki a több Ge-ot. Ezt a megállapítást támasztja alá a Zobák-akna 9. telepének alsó és felső szegélyén kimutatható germánium-maximum.

Az egykori lápon átfolyó felszíni vizek növelik a hamutartalmat. A hamutartalom növekedésével a kőszén Ge-tartalma csökken, azaz a hamutartalom és a Ge-koncentráció közt fordított arányosság áll fenn.

CSALAGOVITS & VÍGHÉ (1969) javaslatokat tettek a mecseki kőszénben található Ge további kutatására: „A mecseki kőszén Ge-tartalma anomálisan magas, ezért részletes továbbkutatása indokolt. További regionális vizsgálatokra nincs szükség, az anomális területek lehatároltnak tekinthetők. A további kutatás hatékonyságának és gazdaságosságának biztosítása érdekében a rendelkezésre álló erőket főképp a komlói és szászvári területekre javasoljuk összpontosítani. Szükségesnek tartjuk továbbá az ösföldrajzi okok miatt prognosztikusnak tekinthető Máza D-i terület vizsgálatát. A germánium tekintetében elsősorban a vitrites kőszének jöhetnek számításba. Külön figyelmet érdemelnek a Ge szempontjából a vékony kőszéntelepek, elsősorban a limnikus és paralikus összlet átmeneti zónájában és a paralikus telep csoportban.”

GAGYI PÁLFFY (1962) a komlói és pécsi szenekben a Ge-ra 9973 t földtani készletet számított.

Egyéb mecseki előfordulások

ELSHOLTZNÉ (1960) javaslatot tett a permi homokkő germánium-vizsgálatára. Feltételezhetően a pirit és szfalerit, illetve krómcsillám szemcsék hordozzák az elemet. A germániumnak a mecseki uránércben való dúsulása egyelőre megoldatlan kérdés, mely további vizsgálatokat igényel.

KONRÁD et al. (2000) a nyugat-mecseki uránérckutatók során a színes- és ritkafémek, illetve ritkaföldfémek előfordulását is megvizsgálta. A bányászott uránérc Ge- és V-tartalma már az ércfeldolgozás kezdeti stádiumában felkeltette melléktermékként való kinyerésük gondolatát. A germániumnak hordozó közettömege nincs, a szénült növényi anyagban és annak környezetében dúsul. A mélyszerinti érc egy részében 10–30 g/t található. A bükkösi törésvonalától nyugatra KONRÁD et al. (2000) 0,001%-os germánium anomáliát említene.

Az észak-magyarországi miocén szénmedencék

A diósgyőri szénecső összes germánium tartalma 695 tonna, az ózdiaké 110 tonna, a Sajó mentéke 91 tonna. A nógrádi szénmedencében összesen 72 tonna germánium földtani készletet becsült GAGYI PÁLFFY (1962). A legnagyobb mennyiségű Ge (48 tonna) a szénmedence déli részén található.

Budai-hegység

NAGY (1979) a Budai-hegységben a viszonylag nagy kiterjedésben megtalálható, középső- és felső-triász (ladin, karni, nori) porlott dolomitjainak ásvány-közetani, geokémiai és genetikai vizsgálatát végezte el. Vizsgálatai során a Péter-hegyen 100 g/t, az Apáthy-sziklán <10 g/t, a Tündér-hegyen 10 g/t Ge-t mutatott ki limonitból. A nagy-hárshegyi kaolinitből <10 g/t, a Bp. II. ker. Szalonkai úti halloysitból 30 g/t Ge volt kimutatható.

Kőszegi-hegység

KONRÁD et al. (2000) az országos uránkutatók során hasznosanyag anomáliákat és ércindikációkat mutatott ki. A Kőszegi-hegység alsó-kréta kloritpaláiban 0,0001% Ge található.

Összefoglalás, kutatási ajánlás

A germániumot a geokémiai elemzések során ritkán tüntetik fel a többi nyomelem között. Ennek egyik lehetséges oka a germániumot kimutató technológia hiánya, vagy az elem elhanyagolása. Ezzel együtt jelenlegi ismereteink szerint a Mecsek-hegység alsó-liász kőszeneinek és a Mátra-hegységi paleogén ércesedés további kutatása javasolt.

Irodalmi adatok (HÖLL et al. 2007) alapján az alacsony hőmérsékleten képződött karbonátos üledékes ólom-cinktelepek alacsony vastartalmú szfaleritet tartalmaznak, amelyek germániumtartalma gazdasági jelentőségű. Hazánkban ilyen típusú képződménynek tekinthető a rudabányai ércesedés, melynek eddig sosem kutatott, szfalerithez kötődő germániumtartalmának vizsgálatát is javasoljuk.

Ezen túl érdemes lenne a régi méréseket modern technológiával megismételni, mivel a régi spektroszkópos vizsgálati módszer megbízhatósága és reprodukálhatósága csekély.

Irodalomjegyzék

- BAKSA Cs. 1975: A recski mélyszinti szubvulkáni andezittest telérei. *Földtani Közlöny* **105**, 612–624.
- BLEIWAS D.I. 2010: *Byproduct Mineral Commodities Used for the Production of Photovoltaic Cells*. U.S. Geological Survey, 18 p.
- BÓJTÖSNÉ V.K. 1967: A palaköpeny hidrotermális ércesedése a Velencei-hg. K-i részén. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1965**, 499–505.
- CANADIANMININGJOURNAL.COM 2013. URL: <http://www.canadianminingjournal.com/news/canadian-mining-perspectives-the-bright-side-of-germanium/1000071529/> Letöltés: 2013. 02. 11.
- CSALAGOVITS I. & VÍGHNÉ FEJES M. 1969: Geokémia. A meddőközetek és a kőszén nyomelemei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **51/2**, 517–591.
- CSÁSZÁR G. 1967: Balinka II. kőszénterület eocénje. *Földtani Közlöny* **97/2**, 194–210.
- CSEH NÉMETH J. 1984: Kontakt-metaszomatikus szkarnos réz- és polimetallikus érclelőhelyek (Recsk Magyarország). *Kézirat. Miskolci Egyetem, Miskolc*.
- CSILLAG J. 1973: Recski szkarnos kőzetek geokémiai vizsgálata. *Doktori Értekezés. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest* 121 p.
- CSILLAG J. 1974: A külső anyagvizsgálók recski ásvány-kőzettani eredményei. *Kézirat. Miskolci Egyetem, Miskolc*.
- CSILLAG J. 1975: A recski terület magmás hatásra átalakult képződményei. *Földtani Közlöny* **105**, 646–671.

- CSONGRÁDI J. 1975: A recski mélyszinti színesfémércesedés jellemzése ércmikroszkópi vizsgálatok alapján. *Földtani Közlöny* **105**, 672–691.
- ELSHOLTZ L.-NÉ. 1960: A germánium és egyéb járulékos elemek törvényszerűségeinek vizsgálata az I. és II. számú üzem területén, a MÁFI jelentések alapján. Mecseki Ércbányászati Vállalat. Jelentés. *Kézirat. Mecsekérc Zrt. Adattár, Kővágószőlős*, 16 p.
- FEHÉR B. (ed.) 2009: *Ásványkalauz*. Minerofil Kiskönyvtár V. Magyar Minerofil Társaság, Miskolc, 624 p.
- FÉLEGYHÁZI Zs. 1968: Összefoglaló jelentés a MÜ kezelésében lévő Mátrai- és Velencei-hegység ércelefordulások nyomelemeiről. Országos Érc és Ásványbányák Kutató és Termelő Művei Földtani osztály, Budapesti csoport. Jelentés. *Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 97 p.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1967: A ritkaelem-dúsulások felismerésének alapelvei. *Magyar Állami Földtani Intézet Alkalmi Kiadványa*, 266 p.
- GABBY P.N. 2006: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 72–73.
- GAGYI PÁLFFY A. 1962: A járulékos és nyomelemek kutatásának helyzete Magyarországon. KGST Színesfémkohászati Kormánybizottság Nehézszínes és Ritkafémtermelési Albizottság. Jelentés. *Kézirat. Herman Ottó Múzeum Ásványtára, Miskolc*, 43 p.
- GEORGE M.W. 2005: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 70–71.
- GUBERMAN D.E. 2008: 2007 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 6 p.
- GUBERMAN D.E. 2009a: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 66–67.
- GUBERMAN D.E. 2009b: 2008 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 8 p.
- GUBERMAN D.E. 2010: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 64–65.
- GUBERMAN D.E. 2011a: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 64–65.
- GUBERMAN D.E. 2011b: 2009 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 9 p.
- GUBERMAN D.E. 2011c: 2010 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 8 p.
- GUBERMAN D.E. 2011d: 2011 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 8 p.
- GUBERMAN D.E. 2012: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 64–65.
- GUBERMAN D.E. 2013: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 64–65.
- HÖLL R., KLING M. & SCHROLL E. 2007: Metallogenesis of germanium – A review. *Ore Geology Reviews* **30/3–4**, 145–180.

- JORGENSEN J.D. 2002: Germanium Recycling in the United States in 2000. *U.S. Geological Survey*, 15 p.
- KELLEY K.D., LEACH D.L., DUMOULIN J.A., SLACK J.F. & AYUSO R.A. 2002: Recent USGS investigations in the Red Dog Zn-Pb-Ag district, northwestern Alaska: Implications for deposit genesis and mineral exploration. *Mining Alaska minerals – open at depth and all directions. Abstracts.* 37 p.
- KOCH S. & SZTRÓKAY K. 1967: *Ásványtan II.* Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 526 p.
- KONRÁD GY., ÁDÁM I., BARABÁS A., BARABÁS A., HÁMOS G., CSICSÁK J., BARABÁSNÉ STHUL Á., CSÁVÁRI M., GERZSON I., HARSÁNYI L., LENDVAI L., MAJOROS GY. & MÁTHÉ Z. ET AL. 2000: Zárójelentés a magyarországi uránérc-kutatásról és a Ny-mecseki uránérc-bányászatról. Mérce Bt. Zárójelentés. *Kézirat. Mecsekérc Zrt. Adattár, Kővágószőlős*, 457 p.
- LEFLER J. 1981: Hazai és külföldi nyersanyagok ritkafém tartalmának vizsgálata. Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatólaboratórium. Jelentés. *Kézirat. Miskolci Egyetem, Miskolc*.
- MATOS G. R., JORGENSEN J.D., GEORGE M.W. & GABBY P. 2005: Ge end-use statistics. *U.S. Geological Survey*, 3 p.
- NAGY B. 1971: Jelentés a Mátra hegységi hidrotermális ércesedési területek ércásványainak áttekintő geokémiai vizsgálatáról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 393–416.
- NAGY B. 1979: A budai-hegységi porlott dolomitok vizsgálata. *Földtani Közlöny* **109/1**, 46–74.
- NAGY B. 1980: Adatok a velencei-hegységi és szabadbattyáni ércesedések és ércindikációk ásványparageneziséhez és geokémiájához. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1978**, 263–275.
- ÓDOR L. 1969: Jelentés a Balinka II. terület eocén barnaköszénösszetén végzett geokémiai vizsgálatokról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1967**, 315–343.
- SÁMSONI Z. 1966: Néhány magyarországi galenit és szfalerit nyomelemvizsgálata. *Földtani Közlöny* **96**, 387–402.
- SMITH G.R. 2008: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 70–71.
- STRUNZ H. & NICKEL E.H. 2001: *Strunz Mineralogical Tables*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 870 p.
- XIAOYU BI 2006: 2005 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 5 p.
- XIAOYU BI 2007a: Mineral Commodity Summaries, Germanium. *U.S. Geological Survey*, 68–69.
- XIAOYU BI 2007b: 2006 Minerals Yearbook Germanium [Advance Release]. *U.S. Geological Survey*, 5 p.
- YUDOVICH Y.E. 2003: Notes on the marginal enrichment of Germanium in coal beds. *International Journal of Coal Geology* **56/3** 223–232.

GRAFIT

FÖLDESSY JÁNOS*, HORVÁTH ATTILA

Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: foldfj@uni-miskolc.com

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A grafit tulajdonságai	106
A grafit ásványtani tulajdonságai	107
Teleptani dúsulási lehetőségek	108
Nyersanyagtípusok és minősítési eljárások	109
Földtani kutatási módszerei	109
Ásványi nyersanyag típusai és ezek jellemző minőségi adatai	109
A földtani minták vizsgálata, minősítési eljárásai	110
Bányászati, kereskedelmi adatok	111
Kitermelésénél alkalmazott bányászati és feldolgozási technológiák	111
A grafit termelése a világon	111
Előfordulásai és kitermelése Európában	114
A grafit felhasználása	115
Hazai előfordulásai	116
Soproni-hegység	116
Mecsek	117
Upponyi-hegység és környezete	118
Cserehát, Szendrői-hegység	119
Összefoglalás, kutatási javaslatok	122
Irodalomjegyzék	122

A grafit tulajdonságai

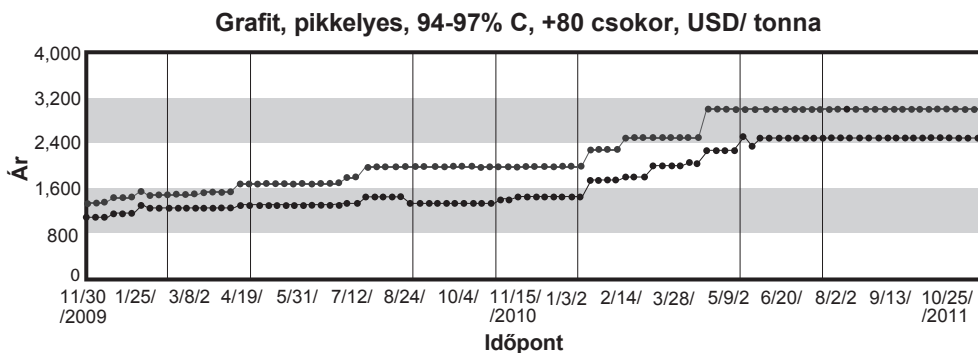
A grafit ásványtani értelemben a szén nevű kémiai elem termodinamikai szempontból legstabilabb kristályos módosulata. A jelen fejezetben a grafit fogalmát kereskedelmi anyagfajtként használjuk. Ebben az alkalmazásban amorf grafit is létezik, bár az ásványtan grafitként csak kristályszerkezettel rendelkező (nem-amorf) ásványt ismer. Elnevezése a görög graphein (írni) szóból származik. Természetes és mesterségesen előállított formában is alkalmazák. Kereslete folyamatosan növekszik, mellyel a termelés nem tud lépést tartani.

Kiváló elektromos vezető és hővezető (1. táblázat). A szénatomok 1–1 vegyérték elektronja a C-síkok közötti térben szabadon helyezkedik el, elektromos térben elmozdulva fémekhez hasonlóan jó elektromos vezetőképességet biztosít. Magas az olvadáspontja (kb 3900 °C).

Név	Grafit
Képlet	C
Mért sűrűség (g/cm ³)	2,09–2,23
Olvadáspont (°C)	3652–3697
Forráspont (°C)	4200
Rugalmassági modulus (Gpa)	8–15
Hővezetés (W/m×K)	25–470
Hőtágulási együttható (×10 ⁻⁶ °C)	1,2–8,2
Fajhő (J/kg×K)	710–830
Elektromos ellenállás (W×m)	5×10 ⁻⁶ –30×10 ⁻⁶

1. táblázat. A grafit fizikai tulajdonságai

AZOM.COM (2013) és INVSEE.ASU.EDU (2013) alapján

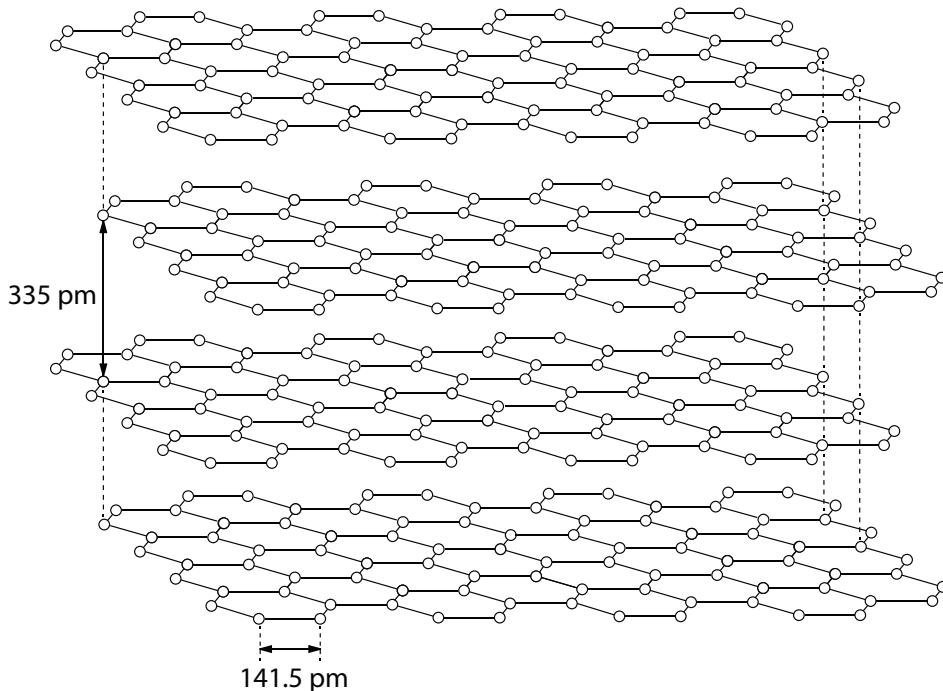


1. ábra. A grafit piaci árának változása NORTHERNGRAPHITE.COM (2013) alapján

A nyersanyag iránti kereslet és az azt követő piaci ár több éve folyamatosan nő (1. ábra). Kína 2005–2010 között bezárta számos grafitbányáját, és a ritkaföldekhez hasonlóan a nyersanyagexportot is korlátozta. A grafit iránti igény – főleg a fejlett elektronikai, tűzálló-anyag-ipari, kenéstechnikai alkalmazások gyors fejlődése miatt – előreláthatóan a termelési kapacitásoknál nagyobb ütemben növekszik majd (OLSON 2012). Becslések szerint – a kínai és indiai termelés szinten tartása mellett – a piaci kereslet-kínálat egyensúly megtartása érdekében 2020-ig 20 új termelőhelyet kell más országokban megnyitni (MUGERMAN 2012).

A grafit ásványtani tulajdonságai

A grafit rácsában a szénatomok hatszöges elrendezésben kapcsolódva síkokat képeznek (2. ábra), a síkon belül kovalens kötéssel, a síkok között van der Waals-kötésekkel. Emiatt kis keménységu (Mohs skálán 1). A síkok közötti gyenge kötésrő miatt a rétegsíkok könnyen elmozdulnak egymáson – ezért kenőanyagként, írószerként használható. Fontosabb kristálytani jellegzetességeit a 2. táblázatban soroltuk fel.



2. ábra. A grafit rácsszerkezete TUDASBAZIS.SULINET.HU (2013) alapján

Szimmetria	dihexagonális piramisos
Keménység	1-2
Hasadás	{0001} szerint tökéletes
Megjelenés	táblás, tömeges, lemezes, pikkelyes, oszlopos, szemcsés, tömött, földes, sugaras-gömbös
Szín	vasfekete, acélszürke
Karc	fekete, acélszürke, fénylő
Fény	fémes, fénytelen
Genetika	metamorfizált szervesanyagtaralmú üledékekben és magmás kőzetekben

2. táblázat. A grafit ásványtani tulajdonságai FEHÉR (2009) ÉS MINDAT.ORG (2013) alapján

Teleptani dúsulási lehetőségek

A grafit feldúsulásai három földtani környezetben ismertek:

- Meteoritok ásványi összetevője – főként vas-, de egyes szilikát meteoritokban is megtalálható, kisebb-nagyobb csomókban, zárványokban.
- Magmás rendszerek – gránitpegmatitokban, gránit-mészkö kontaktusán, ritkán hidrotermás folyamatokhoz kapcsoltn.
- Metamorf képződmények – kőszenes üledékes kőzetekből, akár magas fokú regionális metamorfózist előidéző folyamatok során, akár kontakt metamorfózis zónáiban, magmás benyomulások környezetében.

Kitermelhető méretű és minőségű nyersanyagtelepek döntően a metamorf képződményekhez kapcsolódnak.

A metamorfitokban megjelenhet (KWIECINSKA & PETERSEN 2004):

- mikrokristályos sávok, lencsék formájában, elsősorban fillitekben, kristályos palákban, finomkristályos márványokban
- szubmikroszkópikus krisztallitok formájában kvarcitpalákban,
- xenoblasztos apró törmelékként metakonglomerátumokban,
- krisztalloblasztos, lemezes formában gneiszekben, piroxén granulitokban és durvakristályos márványokban
- blokkokban, törmelékként zárványokban, egykristályos lemezekként erekben, repedéskitöltésekben, üregkitöltésekben granulitokban

Jellegzetes kísérő ásványai: goethit, hidro-hematit, ilmenit, anatáz, brookit.

Nyersanyagtípusok és minősítési eljárások

Földtani kutatási módszerei

Az ipari méretű és minőségű grafitlelőhelyek nagy része speciális litológiai jelleghez – nagy kiindulási szervesanyag-tartalom, magas metamorf fok, esetleg dinamo-metamorf hatás – kapcsolódik. Utólagos közetelváltozások, vagy anomális geokémiai környezet nincs szoros kapcsolatban a grafitképződéssel.

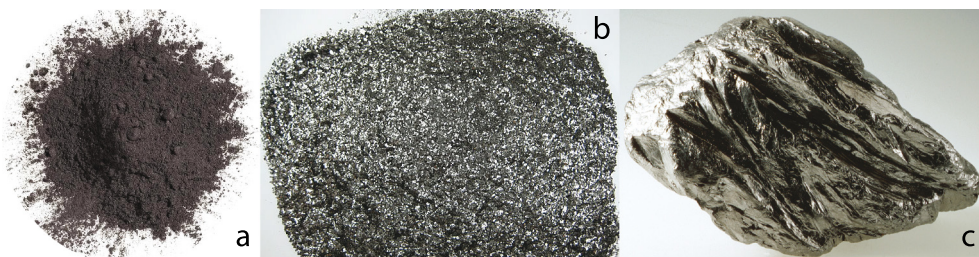
Az anyag kitűnő vezetőképessége, és a litológiai kapcsolatból adódó viszonylag jelentős kiterjedésű grafitdúsulás révén a légi és földi elektromágneses módszerek jól alkalmazhatóak grafittelepek felderítésére, előkutatására. ROGERS (2011) a kanadai tapasztalatok alapján a felderítésre légi geoelektromos vezetőképesség mérést, a részletes kutatás előkészítéséhez földi gerjesztett potenciálméréseket említ. RAMAZI et al. (2009) egy SP, ellenállásmérés, töltött test kombinációjából felépített mérési együttes sikeres alkalmazásáról számoltak be egy iráni grafittelep kutatása során.

Ásványi nyersanyag típusai és ezek jellemző minőségi adatai

Ásványtani és szénközöttani szempontból grafitnak csak a kristályos, rendezett szerkezetű változatokat nevezik. Az átalakulás különböző fokát mutató egyéb, szervesanyag eredetű alkotórészek (macerálok) International Committee of Coal Petrology által jóváhagyott nevei fél-grafit, meta-antracit vagy antracit, a C és H tartalomtól, illetve a rácsszerkezet rendezettségétől függően. A megkülönböztetéshez vitrint reflexiómérések, elektronmikroszkópi (TEM) vizsgálatok és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok szükségesek (KWIECINSKA & PETERSEN 2004).

A bányászati terminológiában három különböző anyagfajta szerepel grafit néven (3. ábra) (KWIECINSKA & PETERSEN 2004):

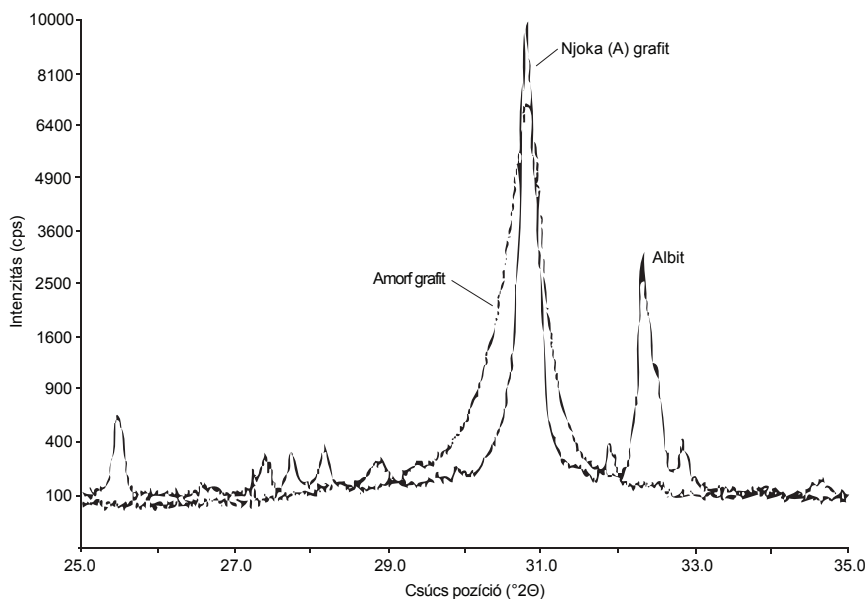
- amorf grafit – amorf, gyengén kristályos változat, mikronos méretű kristályszemcsékkel. Metamorf pala alapanyagában fordul elő.
- finompikkelyes grafit – metamorf palák alapanyagában, mészkőben, gneiszekben lemezes bevonatok formájában egyenletesen eloszolva, vagy lencsékben, zsákokban feldúsulva. A kanadai grafittelepek leírásaiban 1–10 mm lemez méret mellett minimálisan 2% grafit tartalom (lehetőleg 10% grafit tartalom, ehhez kapcsolódóan magas szerves összes szén, TOC) szerepel. 1–2 millió tonna grafit tartalmú telepek már gazdaságilag jelentősek (ROGERS 2011).
- csomós grafit – jólkristályos grafit monomineralikus csomói, telérei. A feltételezések szerint magmás kontaktusokon, nagy nyomás és hőmérsékleten metamorfizálódott szénhidrogénekből keletkezhetett. Egyedül Sri Lankán termelik ipari méretekben.



3. ábra. A grafit nyersanyagtípusai: a) amorf (IMAGE.MADE-IN-CHINA.COM 2013),
b) finompikkelyes (GEOLOGY.COM 2013), c) csomós (KOMUR.COM.TR 2013)

A földtani minták vizsgálata, minősítési eljárásai

A pikkelyes grafitminták minősítéséhez a British Geological Survey közölt eljárási útmutatót (MITCHELL 1993). Az anyagok minősítéséhez ásványtani és kémiai elemzési módszerek kombinációját dolgozták ki. Az első lépcsőben a kőzeteket optikai vizsgálattal előminősítik. Itt határozzák meg az átlagos pikkelyméretet, összenövési formákat stb. A szemcseméret szerinti minősítés a kristályok méret szerinti megoszlása alapján végezhető el, erre segéd táblázatok állnak rendelkezésre (MUGERMAN 2012).



4. ábra. Különböző kristályossági fokú változatok XRD diffraktogramjai
MITCHELL (1993) alapján

A második lépcsőben az anyag kristályossági fokát XRD röntgendiffrakcióval ellenőrzik (4. ábra), a csúcshélességet egy standard mintasorozat felvételeivel összevetve határozzák meg a kristályos/amorf anyag arányt. A grafit tartalom mennyiségi meghatározását égési veszteség (LOI) meghatározással végzik, 1000 °C feletti hőmérsékleten. Ez olyan esetekben alkalmazható, ha a minták nem tartalmazznak hőkezelés során jelentős súlyvesztést szenvedő egyéb komponenst (pl. agyagásványokat). Ezt TG-elemzéssel lehet ellenőrizni, 900 °C alatt, nitrogén atmoszférában történő felfűtés mellett elbontva az anyagásványokat, majd 900 °C feletti oxigénbevezetéssel a grafitot. Ipari minősítésre a LOI módszer alkalmasabb, mint a TG, tekintve az utóbbi módszer kis vizsgálati mintaméretéből fakadó nagy mintavételezési hibalehetőséget.

Bányászati, kereskedelmi adatok

Kitermelésénél alkalmazott bányászati és feldolgozási technológiák

A grafit bányászata hagyományos külfejtéses, illetve földalatti módszerekkel történik. A nyers grafit „érc” feldolgozásánál többlépcsős habflotálást alkalmaznak. A flotálás előtt az anyagot aprítani és osztályozni kell. A grafit hidrofób, s ezért flotálható, a hatásfok kerozin illetve fenyőolaj flotációs reagensekkel növelhető. A technológia leírását a BGS jelentése (MITCHELL 1993) tartalmazza. Vízszegény környezetekre légszéreléses dúsítási módszert is kidolgoztak.

A grafit termelése a világon

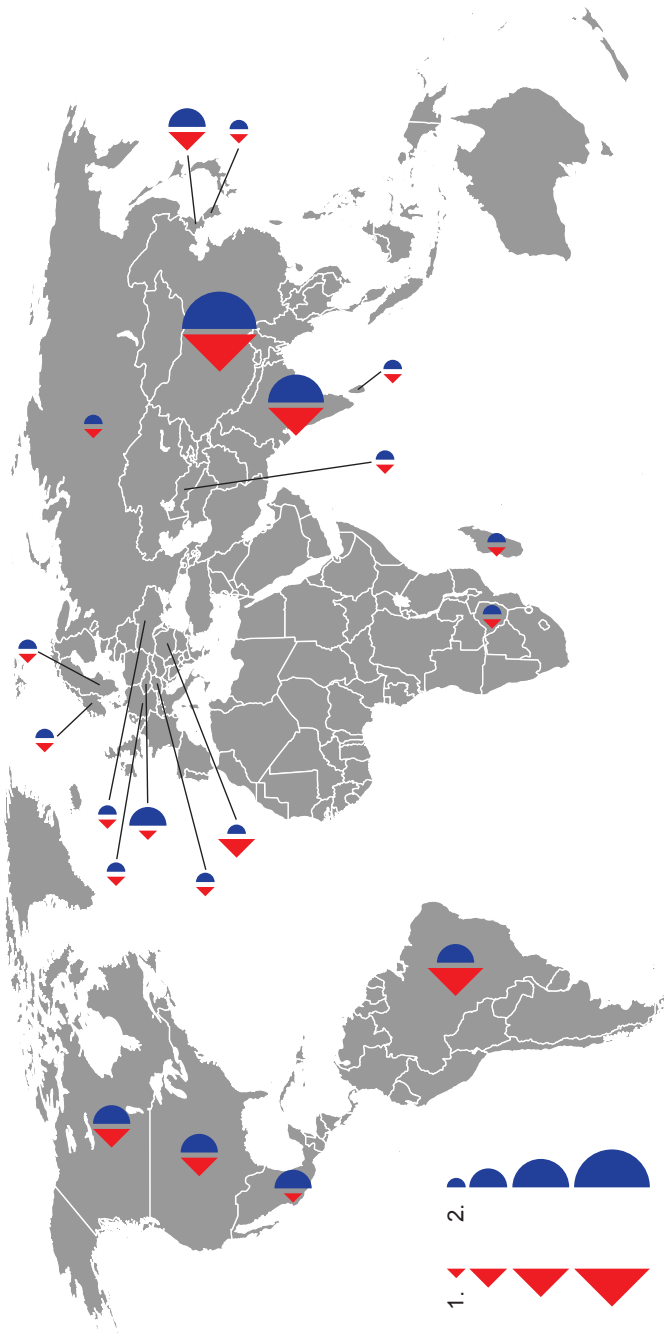
A világ grafit termelése 1977-ben 493 000 t, 1989-ben 1 010 000 t, azóta évi 517 000 t és 1 150 000 t között ingadozott (SZNOPEK & OLSON 2012). 2010-ben a világ össztermelése 962 000 tonna tisztított grafit volt. A világ termelésének ekkor 65%-át Kína adta, Brazília, Észak-Korea és Kanada további 29%-ot, a maradék 6%-on osztozott a többi termelő (3. táblázat, 5. ábra). 2012-es kínai értékelés szerint a három első termelő ország Kína, India, Brazília, a világtermelés több mint 90%-ával. Kínában (670 000 tonna/év) Belső Mongólia két területén összpontosulnak a termelőüzemek, Shandong és Heilongjiang körzetében (CN-SHIMO.COM 2013). India (140 000 t/év) nyers grafit termelését túlnyomórészt Orissa állam adja, Brazília (70 000 t/év) három legnagyobb lelőhelye Minas Gerais államban van. Afrikában Mozambik, Zimbabwe, Tanzánia említhető, kis termelési volumenekkel. Ausztráliában termelés még nem folyik, de több kutatási terület már a részletes fázisban, illetve beruházás-tervezés szakaszában van.

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Ausztria	n.a.	n.a. (- ³)	12	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Brazília	70	65 (61 ³)	62	60 (77 ⁵)	76	76	76 (77 ⁸)	77 (76 ⁹)	76	76 (73 ¹¹)	75
Csehország	n.a. (25 ²)	15	10	10	5 (3 ⁶)	3	3	3 (- ⁹)	-	-	-
Észak-Korea	n.a. (25 ²)	25	25 (30 ⁴)	12 (32 ⁵)	32	32 (30 ⁷)	30	30	30	30	30
India	130	110	120	130	120	120 (130 ⁷)	130 (140 ⁸)	140 (130 ⁹)	130 (140 ¹⁰)	140 (150 ¹¹)	150
Kanada	25	25	25	25 (30 ⁵)	30 (28 ⁶)	28	28 (27 ⁸)	27 (25 ⁹)	25	25	26
Kína	430 (450 ²)	450	450 (700 ⁴)	700 (720 ⁵)	720	720 (800 ⁷)	800 (810 ⁸)	800	800 (600 ¹⁰)	600 (800 ¹¹)	750
Madagaszkár	13 (1 ²)	10 (2 ³)	2	15	15	15	5	5	5	5 (4 ¹¹)	5
Mexikó	20 (25 ²)	20 (15 ³)	10 (8 ⁴)	15 (11 ⁵)	13	11 (13 ⁷)	13 (10 ⁸)	10 (5 ⁹)	5 (7 ¹⁰)	7	8
Németország	n.a.	n.a.	n.a.	n.a. (3 ⁵)	3	-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Norvégia	n.a.	n.a. (2 ³)	2	2	2	2	2	15 (2 ⁹)	2	2	7
Oroszország	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-	-(14 ¹¹)	14
Románia	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-(20 ¹⁰)	20	7
Sri Lanka	n.a.	n.a. (4 ³)	4 (3 ⁴)	3	3	3	3	7 (11 ⁹)	11 (8 ¹⁰)	8 (4 ¹¹)	4
Törökország	n.a.	n.a. (15 ³)	15 (1 ⁴)	1 (6 ⁵)	30 (1 ⁶)	1 (2 ⁷)	2 (- ⁸)	-	-	-(10 ¹¹)	10
Ukrajna	n.a.	n.a. (8 ³)	8	8	8	6 (8 ⁷)	8	8 (6 ⁹)	6	6	6
Zimbabwe	n.a.	n.a. (8 ³)	8 (10 ⁴)	10 (2 ⁵)	2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Más országok	120 (62 ²)	62 (2 ³)	3 (1 ⁴)	1 (2 ⁵)	2 (6 ⁶)	6 (4 ⁷)	6 (5 ⁸)	5 (3 ⁹)	3 (6 ¹⁰)	6 (7 ¹¹)	7
Összesen (kerekítve)	810	780 (742 ³)	756 (982 ⁴)	992 (1060 ⁵)	1070 (1030 ⁶)	1030 (1110 ⁷)	1110 (1120 ⁸)	1130 (1100 ⁹)	1100 (925 ¹⁰)	925 (1150 ¹¹)	1100

3. táblázat. A világ grafitbányászata (t-ban) a 2002 és 2012 közötti időszakban
(zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatkor megállapított érték)

¹KALIONCU (2003), ²OLSON (2004), ³OLSON (2005), ⁴OLSON (2006), ⁵OLSON (2007), ⁶OLSON (2008), ⁷OLSON (2009),

⁸OLSON (2010), ⁹OLSON (2011), ¹⁰OLSON (2012), ¹¹OLSON (2013), n.a.: nincs adat



5. ábra. A grafit bányászatainak és földtani készleteinek 21. századi nagyságrendje a világ különböző országaiban
1. bányászat, 2. földtani készletek
(a jelek mérete ezek nagyságrendjével arányos)

Kína 20 tartományának területén van jelenleg grafitbányászat. A megkutatott grafittelepek 55 millió tonna grafitot tartalmaznak. Az ország grafitban leggazdagabb területe Hei Longjiang, ahol az ásványvagyon közel 64%-a található. A bányászott grafittelepek kialakulásuk szerint regionális metamorfózis (Hei Longjiang Liumao, Nei Menggu Huang Tuyao, Shandong Nanshu, Sichuan Pan Zhihua Zhabi, stb.), kontaktmetamorfózis (Hunan Lutang, Guangdong Lianping, stb.) és magmás hidrotermás (Xinjiang Qitai Sujiquan, stb.) feltételek mellett keletkeztek. A legfontosabb a regionális metamorfózis, mivel ezek során nem csak nagy pikkelyméretű, de jó minőségű grafitok keletkeztek (BUSIUNION.COM 2013).

A világpiacon is megjelenő fő exportáló országok: Mexikó, Kanada, Brazília, Madagaszkár (OLSON 2012).

A világ becsült felderített grafit ásványvagyon a 2002. és 2012. közti becslések szerint 71 millió t és 90 millió t közé esik, melynek országonkénti megoszlása a 4. táblázatban és az 5. ábrán olvasható.

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Brazília	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360	360
Csehország	n.a.	11400	11400	11400	1300	1300	1300	1300	n.a.	n.a.	n.a.
India	800	800	800	800	800	800	5200	5200	5200	11000	11000
Kína	64000	64000	64000	64000	64000	74000	74000	55000	55000	55000	55000
Madagaszkár	940	940	940	940	940	940	940	940	940	940	940
Mexikó	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100	3100
Más országok*	5100	5100	5100	5100	5100	5100	5100	5100	6400	6400	6400
Összesen (kerekítve)	74000	85000	86000	86000	76000	86000	90000	71000	71000	77000	77000

4. táblázat. A grafit földtani készletei országonként (ezer t-ban) a 2002 és 2012 közötti időszakban (zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatakor megállapított érték)

¹KALIONCU (2003), ²OLSON (2004), ³OLSON (2005), ⁴OLSON (2006), ⁵OLSON (2007),

⁶OLSON (2008), ⁷OLSON (2009), ⁸OLSON (2010), ⁹OLSON (2011), ¹⁰OLSON (2012),

¹¹OLSON (2013), n.a.: nincs adat, * Ausztria, Észak-Korea, Kanada, Németország,

Norvégia, Oroszország, Románia, Sri Lanka, Törökország, Ukrajna, Zimbabwe

Előfordulásai és kitermelése Európában

Az európai országokban a grafittermelésnek jelentős történelme és csökkenő termeléssel jellemzett jelene van. Már ókori kultúrák népei is ismerték és termelték, alkalmazták kerámia festésére. A 16. századtól alkalmazták a vasgyártásban, az öntészetben. A 19–20. században

jelentős európai termelő volt Ausztria, Csehország, Svédország, Norvégia, Oroszország, Ukrajna, Európa 27 000 tonna össztermeléssel a világ termelésének kb. 2%-át adta 2009-ben. A földrész legnagyobb termelő országai Oroszország, Ukrajna, Norvégia voltak (EUROMINES.ORG 2010). Törökország adatai a statisztikákban nem jelennek meg, de szintén grafittermelő; a kitermelt mennyiséget teljes egészében hazai piacon értékesítik.

Bár Oroszországot Európához sorolják a statisztikák, a grafittermelés súlypontja Szibéria, Irkutszk.

Ukrajnában Kirovograd mellett a Zavaljevskij Grafitovij Kombinat termel 7 500–10 000 tonna grafitot évente. Más statisztikák szerint Románia termelése is jelentős, bár itt nem bányászati úton termelt grafitról, hanem olajfinomítási kátrányból előállított szintetikus grafitról van szó.

Nyugat-Európa legnagyobb grafittermelője Norvégia, Ska és Tronlen bányáiból, pikkelyes grafittermékekkel (12 000 t/év). Kisebb mértékű bányászat, jelentősebb importált grafitfeldolgozás folyik Németországban Kropfmühle, és Ausztriában Leoben/Kaisersberg üzemekben. Több területen zajlik felderítő és részletes grafitkutatás Svédországban, Spanyolországban.

Szintetikus grafitot egyre nagyobb tömegben állítanak elő a természetes grafiton kívül a szénhidrogén-feldolgozás, a köszénlepárlás során keletkező kátrányból vagy antracitból is.

A grafit felhasználása

A grafitot már i.e. 4000 körül is cserépedények díszítésére használták. A ceruzagyártás a természetes grafit felhasználásának még ma is stabil felhasználási területe, bár csökkenő mértékben. A mai fő további alkalmazások a következők: karbon-magnezit tűzálló anyagok gyártása, azbesztmentes fékbetétek előállítása, grafit bázisú textíliák és fóliák, optikai kábelek, üzemanyag cellák, szén-grafit kompozitok, nanocsövek, grafén gyártása, acélgyártáskor az acél karbontartalmának beállítása, kenőanyag és elektronikai eszközökben használatos elemek gyártása.

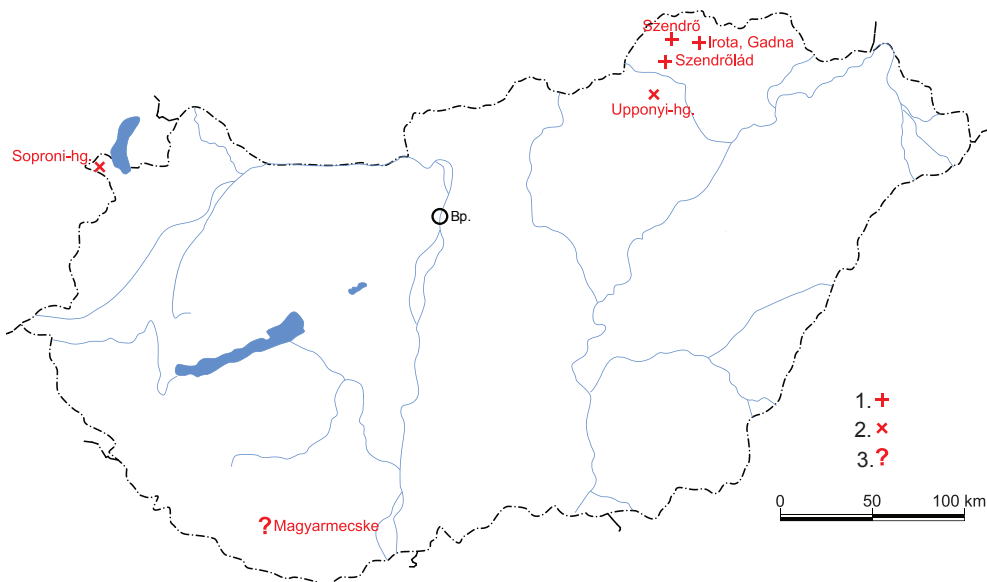
Fontos alkalmazhatósági tulajdonság a flexibilis pikkelyszerkezet. Grafit bázisú textíliák és fóliák, optikai kábelek, üzemanyagcellák, szén-grafit kompozitok, nanocsövek, grafén gyártás jelentik a legdinamikusabb piaci keresletnövelő alkalmazásokat. Természetes grafitot használnak szintetikus grafit előállításához is. A magas széntartalmú grafit (fix karbon 94–99%) főleg hőálló kenőanyag, szénkefe, elektro-karbon termékek előállítására alkalmas. A közepes széntartalmú grafitok (fix karbon 80–94%) széles körben alkalmazott téglékben, tűzálló öntött anyagokban, bevonatokban, ceruzanyersanyagként, akkumulátorokban,

stb. Az alacsony széntartalmú grafitot (fix karbon 50–80%), főként öntvénybevonatként alkalmazzák.

A grafitpikkelyt, ami nagy tisztaságú (fix karbontartalom magasabb, mint 99,9%) grafit, elsősorban tömítő anyagok kialakítására használják platina anyagok kiváltására, kenőanyag-nak, stb. (CHINAMINING.ORG 2006).

Hazai előfordulásai

A fentiekben vázolt teleptani dúsulási modelleknek megfelelően hazai előfordulások olyan területen jelentkeznek, ahol metamorf képződmények ismertek, akár a felszínen, akár mélyfúrásból. Ilyen képződmények a Soproni-hegység területén, a Bükkben, az Upponyi-hegységben és a Cserehátban, a Szendrői-hegység területén ismertek (6. ábra).



6. ábra. A grafit magyarországi előfordulásai

1. reménybeli indikációk, 2. egyéb indikációk és nyomok

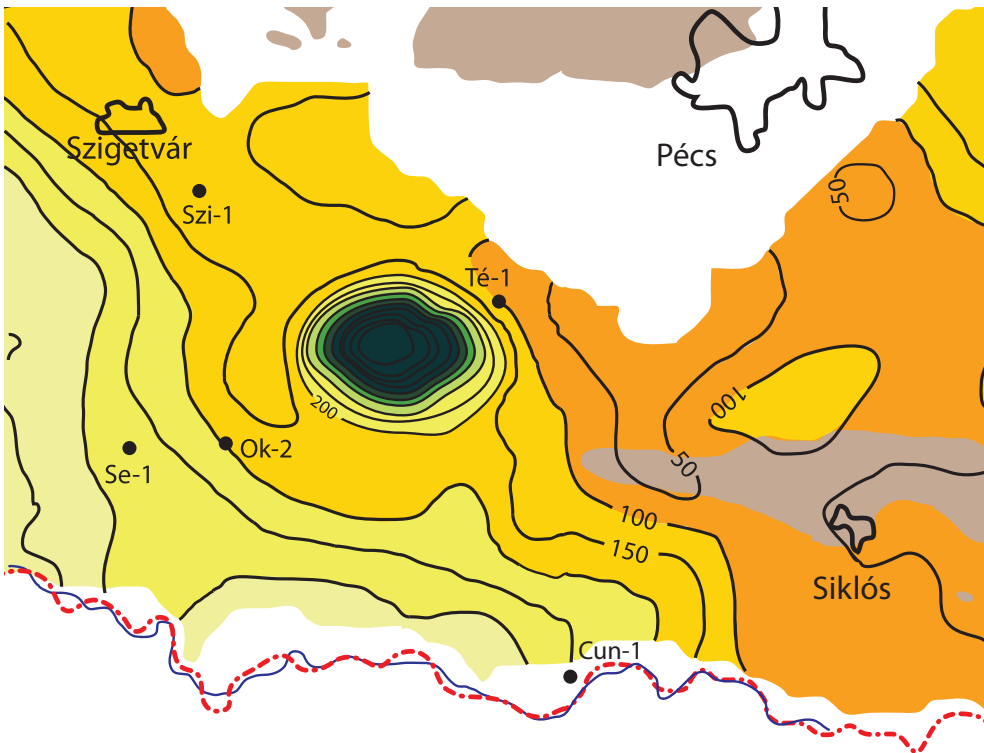
Soproni-hegység

A Fertőrákosi Csillámpala Formáció Gödölyebérci és Újhegyi Csillámpala Tagozatai tartalmaznak a közlések szerint grafitot, melyet a Fertőrákosen fűrt Fr-1002 és Fr-1004 mélyfúrásokban is harántoltak. Az utóbbi fúrásban 68,7–455,9 m közötti szakaszon több, néhány m vastagságú grafitos csillámpala szakasz ismert. Az Fr-1002 fúrásban a csillámpalában

pirrhotin, kalkopirit, arzenopirit, sziderit együttesel döntően szulfidos ércesedés is jelentkezik (KÓSA 1976).

Mecsek

A hegység déli és északi előterében több olyan tellurikus vezetőképességi anomália ismert, amely a felszínről ismert képződmények alapján nem értelmezhető. Ezek közül a legjobban publikált a Magyarmecske területére fókuszált tellurikus anomália (BODOKY et al. 2004). Az anomália (7. ábra) értelmezése több változatban lehetséges, az egyik lehetséges változatként meteorit impakt kráter, a másik lehetséges változatként kőszén vagy grafit jelenléte lehetséges. A vezetőképességet produkáló ható feltételezett mélysége 700–1000 m. Hasonló izolált vezetőképességi MT anomália ismert a hegység északi előterében egyrészt Dombóvár, másrészt Bonyhád térségében, szintén jelentős, 1000 m körüli becsült mélységben.



7. ábra. Magyarmecskei MT vezetőképességi anomália BODOKY et al. (2004) alapján

Upponyi-hegység és környezete

A hegység déli szerkezeti egységében a Tapolcsányi Formáció metamorf paláinak szerves anyagaként közepesen rendezett diszperz grafit-d2, grafit, antracit, meta-bituminit jelentkezik. Különösen intenzív a grafitosodás a Tapolcsányi Kovapala Tagozatban: a képződmény eredetileg euxin fáciesű turbidit volt, szerves anyaga ma grafit, antracit állapotú (FÜLÖP 1994). Felszíni feltárásban mintázható (8. ábra).



8. ábra. Grafit a Tapolcsányi Formációból, Dédestapolcsányból
(MAGYARORSZÁG ÁSVÁNYAI 2013).

Az Upponyi-hegység tágabb környezetében végzett TE-mérések jelentős, nagy intenzitású, az aljzathoz kapcsolható vezetőképességi anomáliát mutattak ki (MADARASI 2012). Az anomáliát a Susa-1 fúrás anyagán végzett MT-méréssel igazolták, jelezve, hogy a ható kis mélységben, az aljzaton belül van. FÜLÖP (1994) szerint a fúrás által harántolt képződmények valószínűleg a Gömöridák ópaleozoos Betléri Agyagpalájával azonosíthatóak, de nem zárható ki a Tapolcsányi Formációval való párhuzam sem. Ennek figyelembevételével a terület grafit ásványi nyersanyag felderítésére kedvező földtani adottságokkal rendelkezik.

Cserehát, Szendrői-hegység

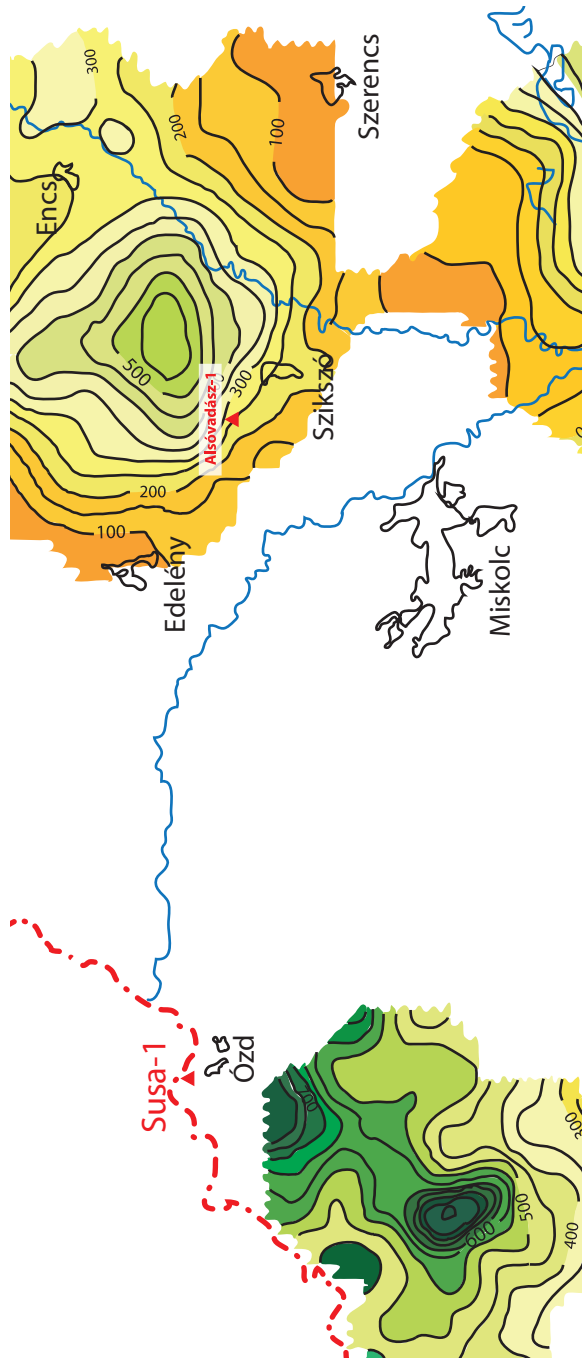
A Szendrői-hegység az Aggtelek-Rudabányai-hegység paleo-mezozoos képződményeitől K-re eső, attól a regionális jelentőségű ÉÉK-DDNY irányú Darnó elmozdulási öv legkeletibb ágával elválasztott képződménycsoport. Keleti határa nem ismert. Lehet, hogy a Hernád törés határolja, de a Tokaji-hegység Ny-i részének miocén vulkanitjaiban felszínen és fúrásokban található xenolitok alapján elképzelhető, hogy ettől jóval K-ebbre is találhatók hasonló képződmények. Déli határa Sajóbáony, Szikszó, Szentistvánbaksa vonalában becsülhető (RADÓCZ 1971).

A területen található a hazánkban eddig felismert legjelentősebb előfordulás, mivel itt a grafit külszíni feltárásokban is megjelent, és korábban egy kisebb célzott grafitfelderítő kutatás is folyt.

Több korai modellt követően az 1980-as években alakult ki a területről a ma korszerűnek tartott szerkezeti kép (KOVÁCS in FÜLÖP 1984; EBNER et al. 1998). Eszerint a hegységet felépítő (szilur)-devon és alsó-középső-karbon képződmények ÉÉNy-i vergenciájú pikkelyekbe rendeződtek. Két, egymástól hasonló vergenciájú feltolódással elválasztott fő egység jelölhető ki. A déli, Abodi-egységben találhatók az idősebb, szilur-devon kőzetek, míg az északi, Rakacai-egységet felső-devon-középső-karbon képződmények építik fel. A két egységben egyedül a felső-devon Abodi Mészke közös. Mindkét egységből ismertek grafitindikációk.

Az Abodi-egységben ilyen a hegység legidősebb képződménye, a szilur-alsó-devon Irotai Formáció, melyet a közettani hasonlóság alapján néhány publikáció Tapolcsányi Formációként idéz. Ezen kívül a középső-devon Szendrői Mészke Formáció medencefáciesű finomtörmelékes kifejlődésében is találhatók olyan grafitnyomos, agyagpala-dominanciájú részek, melyeket helyenként a Tapolcsányi Formációba soroltak. A Rakacai-egységben a középső-karbon Szendrői Fillit Formációból ismertek grafitindikációk. A Szendrői-hegység paleozoos kőzetei ÁRKAI (1977, 1983) szerint zöldpala fáciesű alpi (kréta korú) metamorfózist szenvedtek, ugyanakkor variszkuszi (karbon korú) átalakulásra utaló jegyek nem találhatók.

Az Irotai Formáció sötétszürke-fekete, grafitos, kovás, pirites, ritkán meszes agyagpalából és finomtörmelékes metahomokkőből álló sorozatának felszíni kibúvási Gadna és Irota között ismertek. Legteljesebb fúrásszelvénye a Felsővadász Fv-1 sz. fúrás 199,3–600,0 m közötti szakasza, ahol a fedőjét alkotó Szendrői Mészke üledékfolytonossággal fejlődik ki belőle. Az Irotai Formációhoz sorolható még a D-ebbre található Alsóvadász Av-1. sz. fúrás miocén képződmények alatti 1034,6–1219,6 m közötti szakasza is.



9. ábra. A cserhádi tellurikus vezetőképességi anomália térképe
(MADARASI 2012)

SCHRÉTER (1949) végzett elsőként grafit vizsgálatára mintázást Gadna határában. A 2009 óta a területen zajló ércutatások (FÖLDESSY et al 2012) megerősítették a grafit jelenlétét az Irotai Formáció metamorf paláiban. A grafit kristályos illetve meta-antracit típusú, amorf, mennyisége 0,5–3%. A csereháti komplex geofizikai mérések (ERKEL et al. 1966) nagy sebességű, kis ellenállású aljzatot térképeztek, mely utóbbi a fúrás agyagpalájával azonosítható. MADARASI et al. (2006) jelentős méretű és amplitúdójú MT anomáliát mutattak ki a területen, Alsóvadász és Felsővadász között (9. ábra). Ez megerősítheti a grafit elterjedésének regionális jellegét (és egyúttal lehetséges kutatási potenciáljának jelentőségét).

A grafitos palasorozatban erős hidrotermás elváltozások is jelentkeznek. Ezt CSÁKI (1976) a Felsőgagy, Büttös, Irota, Edelény vonalat követő metalloidos övként említette, és tanulmányában jelentős szulfidos ércesedés lehetőségére hívta fel a figyelmet. Az Alsóvadász Av-1. sz. fúrásban és a Felsővadász Fv-1. sz fúrásban 199–272 m között tektonikai zónákban kilúgzás, 325–475 között kilúgzás és kovásodás erőteljes hidrotermás metasomatózis jelentkezik, paragonit, pirit, sziderit, barit ásványi együttesekkel (ÁRKAI et al. 2012).

A Szendrőládi Mészke Formáció medencefáciésű finomtörmelékeny kifejlődése a felszínen a Szendrőládtól ÉK-re található Helle-patak feltárásában tanulmányozható legjobban. A kibúvások a Helle-patak és a Tóharaszi-patak összefolyásától fölfelé, a Helle-patak első mellékvölgye után kezdődnek, nagyságrendileg 100 m hosszan. HERMESZ et al. (1990) két letakarításból vettek mintákat, és a feltárások mentén átlagmintákat is gyűjtöttek. A grafit mennyisége 0,23–2,56% között változik, átlagosan 1% körüli (45 minta). A legtöbb grafit a legnagyobb mennyiségben jelenlevő agyagpalákban és néhány mészkőmintában található, a kovapalában és az aleuritos márgamintában némileg alacsonyabb, míg a kvarcitokban igen alacsony a koncentrációja. Ezen formációból származó, valamint a Szendrői Fillitből mért minták grafitja a grafit-d1, vagyis a mérsékelten rendezetlen szerkezetű grafit kategóriába tartozik (HERMESZ et al. 1990). A Szendrőládi Formációhoz tartozhat még az OSWALD & FÁBIÁNCICS (1965) által kimutatott metaantracit-grafit az edelényi Winter táróból és 2 fúrásból. Ugyanakkor SINNYEI (1967) vizsgálta az Edelény E-169, 238, 329 fúrások anyagának grafit-tartalmát – negatív eredménnyel.

A disztális flis jellegű, mészkőlisztolit-tartalmú Szendrői Fillit Formáció 600–800 m vastagságú, legteljesebb szelvényét a Szendrő-22 és a Gadna-1 fúrások tárták fel, legjobban megközelíthető felszíni feltárása a szendrői palabányából ismert. A fillit grafit-tartalmát HERMESZ et al. (1990) a szendrői palabányában, a vasbányában, a Vas-hegyen, a Délő-völgyben, a Nagy-völgyben és a Pesta-völgyben vizsgálták részletesen. A minták anyaga agyagos eredetű vagy durvább aleuritos-finomhomokos fillit, valamint aleurolitpala, finomszemcsés homok-

kő volt. A grafit 0,21 és 0,88% között változik, 15 minta alapján átlagosan 0,5% közeli. A legnagyobb koncentráció (0,69–0,88%) a Délő-völgyben mutatkozott, a sávós fillitből és grafitos fillitlencséből vett mintákban.

A Rudabányai-hegység DK-i szomszédságában Felsőnyáradon a Szendrői Fillithez tartozó grafitos agyagpalát harántolt az Fny 297, 298, 303 sz. és a Kurityán K-630. sz. fúrás (FÜLÖP 1994).

Összefoglalás, kutatási javaslatok

Az ország területén a felszín közelben három területen fordulnak elő grafit tartalmú metamorfitek: a Soproni-hegységben, a Szendrői hegységben (Cserehát) és az Upponyi-hegységben. A három előfordulás közül előzetes információk alapján elsősorban a szendrői hegységi, másodsorban az upponyi hegységi területek előzetes áttekintő mintázása és a grafit tartalmú kőzetek minősítő vizsgálata indokolt, az értékelésünkben említett BGS-féle vizsgálati protokoll alapján (MITCHELL 1993).

Ennek keretében javasoljuk a geofizikai anomáliák értelmezését, a felszíni feltárások mintázását, és amennyiben mintaraktári anyagként megőrzésre kerültek, a meglévő fűrési anyagok újramintázását.

Irodalomjegyzék

- ÁRKAI P. 1977: Low-grade metamorphism of Paleozoic sedimentary formations of the Szendrő Mountains (NE-Hungary). *Acta Geologica Hungarica* **21/1–3**, 53–80.
- ÁRKAI P. 1983: Very low and low grade Alpine metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica* **26/2**, 83–101.
- ÁRKAI P., ABAD I., NIETO F., NÉMETH T., HORVÁTH P., KIS K.V., JUDIK K., JIMÉNEZ-MILLÁN J. 2012: Retrograde alterations of phyllosilicates in low-grade metapelite: a case study from the Szendrő Paleozoic, NE-Hungary. *Swiss Geological Society* **105**, 263–282.
- AZOM.COM 2013: URL: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>. Letöltés: 2013.03.25.
- BODOKY T., KUMMER I., KLOSKA K., FANCSIK T. & HEGEDÜS E. 2004: A Magyarmecskei tellurikus vezetőképesség-anomália: eltemetett meteoritkráter? *Magyar Geofizika* **45/3**, 96–100.
- BUSIUNION.COM 2013: GRAPHITE MINING IN CHINA, URL: <http://www.busiunion.com/09-9//698.jsp>. Letöltés: 2013.05.02.
- CSÁKI F. 1976: A Cserehát-dombvidék paleozoos képződményeinek komplex földtani vizsgálata. *Egyetemi Doktori Értekezés*, ELTE 111 p.

- CN-SHIMO.COM 2013: URL: http://en.cn-shimo.com/news_detail/newsId=5822e3b8-3006-4af2-b6f5-d7d95a187b00.html. Letöltés: 2013. 04. 24.
- CHINAMINING.ORG 2006: GRAPHITE, URL: <http://www.chinamining.org/Facts/2006-10-16/1160980254d1591.html>. Letöltés: 2013. 05. 02.
- EBNER F., KOVÁCS S. & SCHÖNLAUB H.P. 1998: Stratigraphic and facial correlation of the Szendrő-Uppony Paleozoic (NE Hungary) with the Carnic Alps-South Karawanken Mts. and Graz Paleozoic (Southern Alps and Central Eastern Alps); some paleogeographic implications. *Acta Geologica Hungarica* **41/4**, 355–388.
- ERKEL A., HOBOT J. & KIRÁLY E. 1966: Észak-magyarországi komplex geoelektromos mérések (Cserehát). *Geofizikai Közlemények* **15/1–4**, 115–124.
- EUROMINES.ORG 2010: URL: euromines.org/mineral/Graphite. Letöltés: 2013.01.04.
- FEHÉR B. (ed.) 2009: *Ásványkalauz*. Miskolc, 624 p.
- FÖLDESSY J., NÉMETH N., GERGES A. & KASÓ A. jr. 2012: Reconnaissance Ore Prospecting in Northeast Hungary – in Co-operation of Academy and Company. *Geosciences and Engineering* **1**, 57–62.
- FÜLÖP J. 1994: *Magyarország geológiája. Paleozoikum II*. Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 447 p.
- GEOLOGY.COM 2013: URL: geology.com/minerals/graphite.shtml. Letöltés: 2013.06.19.
- HERMESZ M. 1990: A Szendrői hegység grafittartalmú képződményeinek földtani, geofizikai és minőségi vizsgálata. TIT. Nógrád megyei Szervezete Környezetvédelmi és Műszaki Szakszolgálat Munkacsoportja. Jelentés. *Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 200 p.
- IMAGE.MADE-IN-CHINA.COM 2013: URL: image.made-in-china.com/2f0j00ICMQSLoZAjzH/Graphite.jpg. Letöltés: 2013.06.19.
- INVSEE.ASU.EDU 2013: URL: invsee.asu.edu/nmodules/carbonmod/point.html. Letöltés: 2013.03.25.
- KALYONCU R. 2003: Mineral Commodity Summaries, Natural Graphite. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 76–77.
- KOMUR.COM.TR 2013: URL: <http://komur.com.tr/>. Letöltés: 2013.03.20.
- KÓSA L. & FAZEKAS V. 1981: A fertőrákosi palaösszlet földtani-közzettani felépítése. *Földtani Közlöny*, **111**, 424–452.
- KWIECINSKA B. & PETERSEN H.P. 2004: Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology* **57**, 99–116.
- MADARASI A. 2012: *Vezetőképesség anomáliák a medencealjzatban és a kéregben Kelet-Magyarországon*. 2012. évi MGE-MFT Vándorgyűlés konferencia kivonat 4 p. URL: http://www.uni-miskolc.hu/~earthc/4old/D_2_MadarasiA.pdf Letöltés: 2013.07.03.

- MADARASI A., NEMESI L. & VARGA G. 2006: Telluric map of East Hungary. *Geophysical Transactions* **45**, 65–98.
- MAGYARORSZÁG ÁSVÁNYAI.HU 2013: URL: <http://www.mineral.hermuz.hu/asvanytan/kep.php?lelohely=224&faj=186&PHPSESSID=a75bc6d8b12eca9e502edc8d8a2c8cc3>. Letöltés: 2013.07.30.
- MINDAT.ORG 2013: URL: mindat.org/min-1740.html. Letöltés: 2013.03.25.
- MITCHELL C.J. 1993: Industrial Minerals Laboratory Manual – Flake Graphite. *Technical Report WG 92/30. British Geological Survey*. 35 p.
- MUGERMAN K. 2012: Graphite –Black Gold of the 21st Century – Sector overview. *Industrial Alliance Securities Inc.*, 31 p.
- NORTHERNGRAPHITE.COM (2013): URL: northerngraphite.com/index.php/graphite-labs/graphite-price. Letöltés: 2013.03.28.
- OLSON D.W. 2004: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 74–75.
- OLSON D.W. 2005: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 76–77.
- OLSON D.W. 2006: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 76–77.
- OLSON D.W. 2007: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 72–73.
- OLSON D.W. 2008: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 74–75.
- OLSON D.W. 2009: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 70–71.
- OLSON D.W. 2010: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 68–69.
- OLSON D.W. 2011: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 68–69.
- OLSON D.W. 2012: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 68–69.
- OLSON D.W. 2013: Mineral Commodity Summaries, Graphite (Natural). *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 68–69.
- OSWALD GY. & FABIÁNCICS L. 1965: Metaantracitos palaelőfordulás a szendrői Winter-tározó 2. sz. fűrásban. *Földtani Kutatás* **8/4**, 22–24.

- RADÓCZ GY. 1971: A Cserehát pannóniai képződményekkel fedett területének mélyföldtani felépítése. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 211–233.
- RAMAZI H., HOSSEIN NEJAD M.R. & FIROOZI A.A. 2009: Application of integrated geoelectrical methods in Khenadarreh (Arak, Iran) graphite deposit exploration. *Journal of the Geological Society of India* **74**, 260–266.
- ROGERS M.C. 2011: Saskatchewan Mineral Deposit Models. *Saskatchewan Ministry of Energy and Resources, Open File Report* **2011–57**, 116 p.
- SCHRETER Z. 1949: Jelentés Gadna község határában lévő grafitos palaelőfordulásról. *Kézirat, Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*
- SINNYEI I. 1967: Jelentés az edelényi grafitkutatás eredményeiről. Jelentés. *Kézirat. Miskolc (Borsodi Szénbányák)*.
- SZNOPEK J.L. & OLSON D.W. 2012: Natural Graphite Statistics. *U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey*, 4 p.
- TUDASBAZIS.SULINET.HU 2013: URL: tudasbazis.sulinet.hu/hu/termesztudomanyok/kemia/szervetlen-kemia/a-valtozatos-szen/a-grafit-es-a-fulleren. Letöltés: 2013.01.04.

MAGNÉZIUM

HORVÁTH ATTILA*, FÖLDESSY JÁNOS

Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: attila0514@gmail.com

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

A magnézium tulajdonságai	128
A magnézium geokémiája	129
A magnézium ásványai	129
A magnézium előállítása	129
A magnezit földtani keletkezési modelljei	131
A magnézium bányászata, készletei és nemzetközi kereskedelme	132
A magnézium felhasználása	138
Hazai magnéziumelőfordulások	139
Magnezitlelőhelyek	139
Velencei-hegység, Sukoró	139
Kőszegi-Rohonci-hegység, Felsőcsatár	140
Mecsek	140
Villányi-hegység	142
Bükk, Nagyvisnyó	142
Alsótelekes	143
Perkupa	144
Recsk	145
Pilis-hegység, Vác	146
Dolomitelőfordulások	147
Keserűvizek	148
Összefoglalás, kutatási javaslat	148
Irodalomjegyzék	149

A magnézium tulajdonságai

A magnéziumot Sir Humphrey Davy fedezte fel 1755-ben. Nevét a görög Magnesiáról kapta, amely Tesszália délkeleti része (WEBELEMENTS.COM 2012). A Földkéreg nyolcadik leggyakoribb eleme (2,5 súly%), a tengervízben a harmadik leggyakoribb ion a nátrium és a klór után (0,13 súly%). A teljes Föld harmadik leggyakoribb eleme, annak 15,4%-át alkotja (McDONOUGH & SUN 1995). A periódusos rendszer második oszlopába tartozik, alkáliföldfém. Tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze. A fémek között a legkisebb fajsúlyú, nem-toxikus, nem-mágneses, nagy törőszilárdságú. Mindezek mellett fontos biológiai elem is: a növényi klorofil, a növényi magvak és a növényi mészvázak, valamint a csontok, izmok és idegek mind tartalmaznak magnéziumot.

Rendszám	12
Tömegszám	24,31
Szín	ezüstszürke fém
Sűrűség	$1,738 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ 20 °C-on
	$1,58 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ 650 °C-on
Olvadáspont	650 °C
Forráspont	1103 °C
Kristályszerkezet	hexagonális tömött szerk.
Égéshő	$25020 \text{ kJ} \times \text{kg}^{-1}$
Láng hőmérséklet	~2800 °C
Képződéshő	$368 \text{ kJ} \times \text{kg}^{-1}$
Párolgáshő	$5272 \text{ kJ} \times \text{kg}^{-1}$
Fajhő	$1025 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{kg}$ 20 °C-on
Gőznyomás	20 Pa 527 °C-on
	360 Pa 650 °C-on
	1400 Pa 727 °C-on
Vegyérték	Mg^{2+}
Viszkozitás	1,25 cp 650 °C-on

1. táblázat. A magnézium tulajdonságai MG.TRIPOD.COM (2012) alapján

A magnézium geokémiája

Három stabil izotópja létezik: ^{24}Mg (78,6%), ^{25}Mg (10,1%), ^{26}Mg (11,3%). Elemi formában nagy reakcióképessége miatt nem fordul elő, de ásványai, és oldott állapotú vegyületei természetes környezetekben gyakoriak. Litofil elem, megtalálható a szilikátokban, karbonátokban, szulfátokban, foszfátokban és borátokban is. Leginkább a szilikátokba épül be. Mg-ot tartalmaznak az amfibolok, a piroxének, az olivin, valamint a különböző egyéb fázisok a köpeny mélyebb részein (majorit, β -spinell/majorit, γ -spinell/Mg-perovszkit, ferroperiklász).

A magnézium ásványai

A magnézium fontos ércásványainak tulajdonságait a 2. táblázatban foglaljuk össze.

Ásvány neve	magnezit	dolomit
Képlete	MgCO_3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Szimmetriája	ditrigonális szkalenoéderez	ditrigonális szkalenoéderez
Sűrűsége	2,9–3,1 g/cm ³	2,8–2,9 g/cm ³
Keménysége (Mohs)	3,5–4,5	3,5–4
Tér csoport	R3c	R $\bar{3}$
Hasadása	romboéder lapok szerint tökéletes	romboéder szerint
Színe	fehér, szürkésfehér	fehér, szürke
Fénye	üvegfényű	üveg- vagy göngyházfényű
Összetétel	kevés Ca és Fe helyettesítheti a Mg-ot	a leggyakoribb helyettesítők a Fe és Mn, ritkábbak a Co, Pb és Zn
Változatai	breunnerit (kevés vas) és meztit (több vas)	

2. táblázat. A magnezit és a dolomit ásványtani tulajdonságai SZAKÁLL (2005) alapján

A magnézium előállítása

A földi kőzetekben több mint 60 magnézium tartalmú ásványt ismerünk, de ezek túlnyomó része a mai technológiai szinten és az adott gazdasági viszonyok között nem alkalmas fém előállítására. Magnéziumot ásványi nyersanyagok feldolgozásával magnezitből (MgCO_3), dolomitból és helyenként brucitból ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) állítanak elő. Előállítanak magnézium fém

evaporitokból, tengervízből, nagy sótartalmú felszínalatti vizekből is (DILL 2010). Ezek az ásványi anyagok egyúttal számos más ipari termék alapanyagai is.

Egyik legfontosabb hordozó nyersanyaga a magnezit. Az ásvány MgO tartalma 47,8 súly% (52,2% szén-dioxid tartalommal). A természetes magnezit kőzet az uralkodó magnezit ásvány mellett mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű kalciumkarbonátot, és egyéb karbonátásványokat, például dolomitot, szideritet. A magnézium másik ipari méreteiben kitermelt ásványos hordozója a dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ennek MgCO_3 tartalma 45,65% (egyenértékű 21,7% MgO-val), CaCO_3 tartalma 54,35%. Nagy tisztaságú formájában fehér, sárgásfehér színű, térfogatsúlya 3-3,2 g/cm³. Magyarországon több, ipari méreteiben is termelt lelőhely, ezek között néhány ma is működő bánya van. A dolomit lelőhelyek jól ismertek, az anyagot különféle ipari célokra alkalmazzák.

A magnezitet gravitációs szeparálással vagy flotálással dúsítják. A gravitációs eljárással a durvaszemcsésre tört (>1 mm) magnezitet dolgozzák fel, míg a finomszemcsés nyersanyagot flotálással dúsítják, különösen, ha nagy tisztaságú magnezitet akarnak kapni (CHEN & TAO 2004).

A magnéziumot a fő termelő Kínában főleg dolomitból állítják elő. A dolomitnak csak kevés szennyezőanyagot szabad tartalmaznia. A kőzet MgO tartalma legalább 19% kell legyen, a CaO/MgO aránynak pedig 1,54 alatti értéknek kell lennie. A legelterjedtebb a Pidgeon-eljárás, amelynek során a dolomitot magas hőmérsékleten pörkölik. A hő hatására MgO keletkezik (CHEN & TAO 2004).

A magnézium előállítására többféle eljárást dolgoztak ki. Ezek az eljárások két csoportba sorolhatók. Az egyik csoportot a szilikotermikus eljárások alkotják. Ebbe a csoportba tartozik a már említett Pidgeon-, a Magnetherm- és a Bolzano-eljárás. A Pidgeon- és a többi szilikotermikus eljárásban a magnézium-oxidot ferroszilíciummal redukálják 1200-1600 °C-on. A körülvevő gáz nyomása alacsony, ezért magnézium-gőz keletkezik, amelyet a kementétől távolabb kicsapatnak. Ily módon akár 99,95%-os tisztaságú Mg is előállítható.

Az elektrolízises eljárások alapanyaga a MgCl_2 . A kristályvizet nem tartalmazó, kedvező esetben nagy tisztaságú Mg-kloridot alkálifém-klorid oldatba teszik 700 °C alatti hőmérsékleten, amelynek eredményeképpen a Mg redukálódik. Csak 99,8%-os tisztaság érhető el, de olcsóbb a magasabb hőmérsékletű eljárásoknál (MG.TRIPOD.COM 2012).

A szilikotermikus vagy elektrolízises módon nyert magnéziumot megolvasztják és acél öntőformákban öntvényeket készítenek belőle. Ahhoz hogy elkerüljék az olvadék oxidálódását, kén-hexafluorid (SF_6) gázt és/vagy szén-dioxidot vezetnek a levegőbe (MG.TRIPOD.COM 2012).

A magnezit földtani keletkezési modelljei

A magnezitelfordulásokat képződési környezetük szerint két nagyobb csoportba oszthatjuk (3. táblázat) (SCHROLL 2003).

Rétegtani szinthez kapcsolódó magnezitek üledékes kőzetekben (nincs kapcsolat ultramafikus kőzetekkel)	ércesedés szárazföldi környezetben (Redbed-típusú)	
	playa/sabkha környezetben	
	evaporitokhoz kapcsolódó (Kaswasser-típus)	
	tengeri üledékes kőzetsorozatokban	
	metaüledékes kőzetekben (Veitsch-típus)	
	mészkő vagy dolomit hidrotermás átalakulása	
Ultrabázisos kőzetekhez kapcsolódó telepek	felszíni és felszínközeli, hidrotermás rendszerhez közeli	konkréciók: talajképződés
		sztratiform ércesedés: tavi vagy evaporitos üledékek (Belena-Stena-típusú)
		teléres kifejlődés: mélyből érkező CO ₂ (Kraubath-típus)
	metamorf ofiolitos kőzetekben	ércesedés zöldpala fáciesű kőzetekben
		ércesedés amfibolit fáciesű kőzetekben (Greiner-típus)

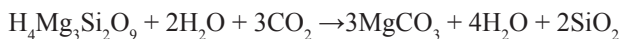
3. táblázat. A magnezit teleptana SCHROLL (2003) alapján

Megjelenési formája leggyakrabban durvakristályos, pátos (az előfordulások 93%-ában), ritkábban kriptokristályos (csont-magnezit).

1. Üledékes kőzetként bepárlódó sóstavi és lagúna üledéksorozatokban, a kalciumkarbonát kiválását követően keletkezhet. A kalcit kiválásának előrehaladtával a Mg-ionok relatív koncentrációja növekszik és dolomit, majd magnezit is kikristályosodik. A magnezit képződéséhez több körülmény együttes fennállása szükséges: redukáló alkáli közeg, az oldott MgSO₄ nagy koncentrációja, a CO₂ 380 mg/l-t meghaladó koncentrációja, alacsony Ca-tartalom (50 mg/l alatt), H₂S és szerves sók jelenléte és magas hőmérséklet (SHAND 2006). Úgy tudjuk, hogy első fázisként Mg(OH)₂ válik ki. Az ebből keletkező magnezit rendszerint kriptokristályos. A folyamatban baktériumok és algák katalizáló szerepe bizonyított (SHAND 2006). Az üledékes magnezitek néhány kivételtől eltekintve kis vastartalommal jellemezhetőek (≤1%) (SCHROLL 2003).

Az úgynevezett Veitsch típusú magnezittelepek (POHL 1990) metaüledékes kőzetsorozatokban találhatók. Képződésük módja hosszú idő óta vitatott és eldöntetlen kérdés. Ma a hidrotermás folyamatokhoz való kapcsolással szemben az üledékes-diagenetikus eredetet fogadja el a kutatók többsége. Mészkö és dolomit metasztatikus kiszorítása útján durvakristályos magnezit keletkezik. A létrehozó tényező hidrotermás eredetű Mg-gazdag fluidum. A kiszorítási folyamat a kőzet közlekedő pórusterében, repedései, réteglapjai, elválásai mentén terjed. Mivel a folyamat a legtöbbször megszakad, így főként legtöbbször dolomit keletkezik, ritkábbak a magnezitdúsulások. Több száz méterre elnyúló néhányszor tíztől néhányszor száz m szélességű dúsulások alakulhatnak így ki.

2. Ultrabázisos kőzetek átalakulási termékeként illetve telérkitöltésként serpentine-sedett ultrabázisos kőzetekből jön létre, ha a kőzetből mállás során infiltrálódó csapadékvíz vagy CO₂-tartalmú hidrotermás oldatok a Mg-tartalmat mobilizálják:



A kivált karbonát ilyenkor szabálytalan, lencses vagy érkítő testeket alkot, kriptokristályos anyagú.

Az ultrabázisos eredetű magnezitek vastartalma magasabb (akár 5%). A felszín közeli teleprészek ellenben az üledékeshez hasonlóan kevés vasat tartalmaznak, mivel a vas oxidálódik és elvándorol.

Ebbe a csoportba tartozik a másodlagos lencses magnezit teleptípus is. Akkor keletkezik, ha a kiindulási ultrabázisos kőzet mállását követően elszállítódik és tavi környezetben lerakódik. A keletkező kőzet agyagos-homokos mátrixba ágyazott magnezitlencséből áll.

3. Brucit dedolomitosisodás, termális metamorfózis során korábban képződött dolomitokból, magnezitből keletkezhet. Dolomitból képződött Mg-szkarnok anyagában periklász, ebből hidratációval brucit alakulhat ki. Nem alkot gazdaságosan kitermelhető előfordulásokat.

A magnézium bányászata, készletei és nemzetközi kereskedelme

A magnéziumot döntő mértékben két forrásból, magnezit ásványból illetve sós vízből állítják elő. A sós vízből előállított magnézium mennyisége mintegy egy nagyságrenddel kisebb, mint a magnezitből előállítotté. Legjelentősebb mennyiségben Izrael és Kazahsztán termel ilyen formában magnéziumot. A világ legtöbb magnéziumot termelő országa Kína, amely a magnezittermelésben is élen jár (4-6. táblázat). A világ magnéziumtermelése 2002-ben közelítőleg 419 ezer tonna volt. 2011-re ez az érték majdnem duplájára nőtt (6. táblázat), vagyis az egyre növekvő kereslet a fém ásványi nyersanyagainak kutatását is előtérbe helyezi.

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰
Ausztrália	484	473	325	335 (474 ⁵)	475 (446 ⁶)	450 (447 ⁷)	450 (126 ⁸)	200 (344 ⁹)	300 (275 ¹⁰)	300
Ausztria, nyers	700	700	700	700 (694 ⁵)	700	700 (812 ⁷)	800 (837 ⁸)	800 (545 ⁹)	700 (757 ¹⁰)	760
Brazília, feldolgozott	270 (269 ²)	269	269 (366 ⁴)	370 (387 ⁵)	387 (324 ⁶)	324 (399 ⁷)	400 (399 ⁸)	400	400 (484 ¹⁰)	484
Dél-afrikai Köztársaság	40 (87 ²)	85 (86 ³)	85 (66 ⁴)	66 (55 ⁵)	55 (73 ⁶)	73 (81 ⁷)	81 (84 ⁸)	80 (75 ⁹)	80 (58 ¹⁰)	70
Észak-Korea	1000	1000	1000 (1200 ⁴)	1200	1200	1200	1200	1200 (150 ⁹)	150	150
Görögország, nyers	500	500	500	500 (476 ⁵)	500	500 (351 ⁷)	350 (361 ⁸)	325 (250 ⁹)	300	300
Guatemala	–	–	–	–	–	–	– (12 ⁸)	17	18	17
India	380	380	370	360 (380 ⁵)	370	360	350	340	330 (345 ¹⁰)	350
Irán	140 (130 ²)	130	135 (88 ⁴)	88	90 (110 ⁶)	110	110	110 (115 ⁹)	115	115
Kanada	180	180	180	180	180	180	180	180 (140 ⁹)	150	150
Kína	3700	3700 (4600 ³)	4650	4700	4750 (6700 ⁶)	6800 (8000 ⁷)	10000	11000 (13000 ⁹)	14000	14500
Kolumbia	10	10	10	10	10	10 (42 ⁷)	44 (38 ⁸)	35 (– ⁹)	–	–
Lengyelország, koncentrátum	25 (22 ²)	25 (22 ³)	22	20	20 (50 ⁶)	50 (65 ⁷)	65	65 (47 ⁹)	50	50
Oroszország	100	1200 ³	1200	1100	1200	1200	1200	1000	1200	1200
Pakisztán	4	4	4	4 (3 ⁵)	4	4 (1 ⁷)	2	2 (2 ⁹)	2 (4 ¹⁰)	4
Spanyolország	250	250	250	250 (486 ⁵)	500	500 (462 ⁷)	460	460	460	460
Szerbia, nyers magnezit	35 (33 ²)	35 (25 ³)	25	25	25 (20 ⁶)	20	20	20	20 (– ¹⁰)	–
Szlovákia, koncentrátum	500 (930 ²)	950 (994 ³)	995	1000 (397 ⁵)	400 (556 ⁶)	600 (458 ⁷)	460 (807 ⁸)	800 (478 ⁹)	650	600
Törökország, nyers	2000 (3044 ²)	2000 (3224 ³)	3800 (3733 ⁴)	3400	3200 (2088 ⁶)	2100	2100 (2143 ⁸)	2000 (861 ⁹)	1000	1000
USA	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Zimbabwe	2	2 (1 ³)	1	1	1	1 (2 ⁷)	2	1 (0 ⁹)	1 (5 ¹⁰)	5
Összesen	11200 (12700 ²)	11900 (14000 ³)	14500 (14700 ⁴)	14300 (14100 ⁵)	14100 (15000 ⁶)	15200 (16300 ⁷)	18300 (18400 ⁸)	19000 (18200 ⁹)	19900 (20000 ¹⁰)	20500

4. táblázat. A világ magnezittermelése a 2002. és 2011. közötti időszakban
(1000 t-ban kifejezve)

¹KRAMER (2003b), ²KRAMER (2004b), ³KRAMER (2005b), ⁴KRAMER (2006b), ⁵KRAMER (2007b),

⁶KRAMER (2008b), ⁷KRAMER (2009b), ⁸KRAMER (2010b), ⁹KRAMER (2011b), ¹⁰KRAMER (2012b),

*Az USA-ról nincsenek összesített adatok. Termelése az „Összesen” rovatban nem szerepel.

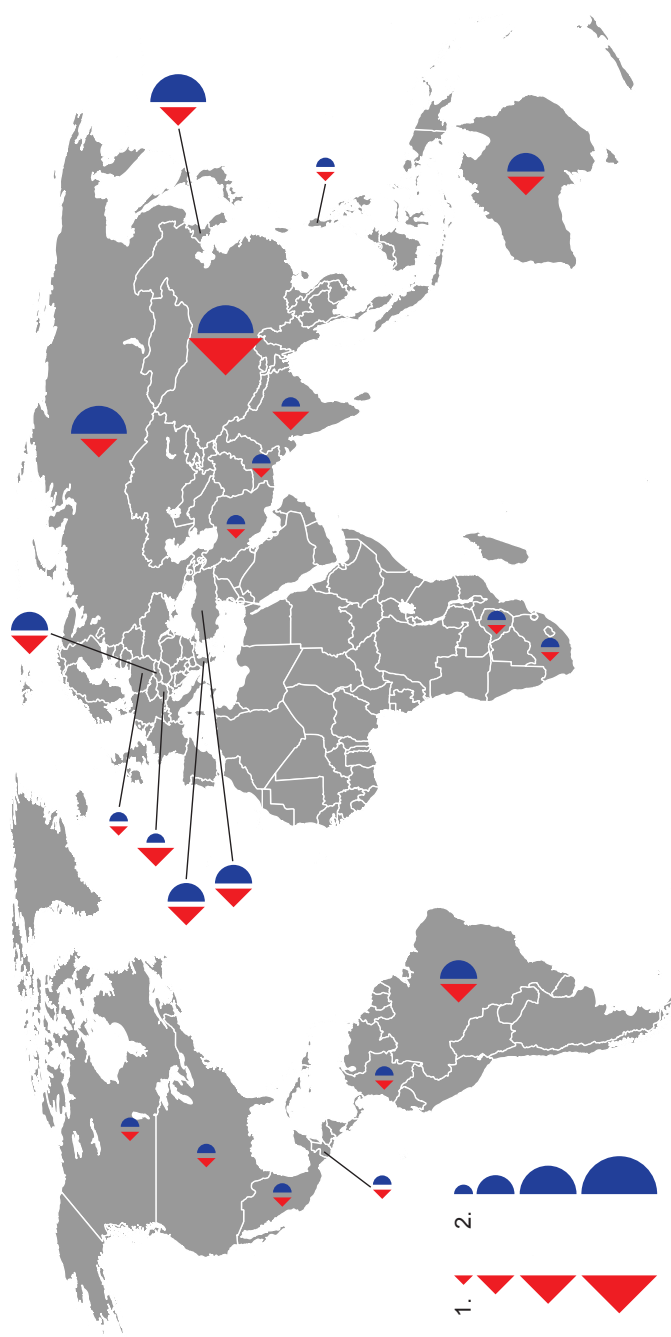
A világ magnézium-oxidra átszámított magnezittermelése 1977-ben 9,96 millió t, 1989-ben 12 millió t, azóta évi 8,3 millió t és 20,5 millió t között ingadozott (DiFRANCESCO & KRAMER 2012a). KRAMER (2003b, 2004b, 2005b, 2006b, 2007b, 2008b, 2009b, 2010b, 2011b, 2012b) szerint a legjelentősebb magnezittermelő országok betűrendben Ausztrália, Ausztria, Brazília, a Dél-afrikai Köztársaság, Észak-Korea, Fülöp-szigetek, Görögország, Guatemala, India, Irán, Kanada, Kína, Kolumbia, Lengyelország, Mexikó, Oroszország, Pakisztán, Spanyolország, Szerbia, Szlovákia, Törökország, USA és Zimbabwe. A bányászati termelési értékek a 4. táblázatban és 1. ábrán olvashatók.

A világ becsült magnezit készlete a 2002 és 2012 közötti időszakban 2100-2500 millió t (5. táblázat és 1. ábra). A jelentősebb készlettel rendelkező országok Ausztrália, Ausztria, Brazília, Észak-Korea, Görögország, India, Kína, Oroszország, Spanyolország, Szlovákia, Törökország és az USA (KRAMER 2003a, 2004a, 2005a, 2006a, 2007a, 2008a, 2009a, 2010a, 2011a, 2012a, 2013a).

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Ausztrália	77	100	100	100	100	100	100	100	95	95	95
Ausztria	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Brazília	45	45	45	45	45	45	45	99	99	160	86
Észak-Korea	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Görögország	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	80
India	14	14	14	14	14	14	14	14	6	6	20
Kína	380	380	380	380	380	380	380	400	550	550	500
Oroszország	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650
Spanyolország	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Szlovákia	41	41	45	45	45	45	45	36	35	35	35
Törökország	65	65	65	65	65	65	65	49	49	49	49
USA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Más országok	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390
Összesen (kerekítve)	2100	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2300	2400	2500	2400

5. táblázat. A világ magnezitkészletei országonként a 2002 és 2012 közötti időszakban (millió tonnában kifejezve)

¹KRAMER (2003a), ²KRAMER (2004a), ³KRAMER (2005a), ⁴KRAMER (2006a), ⁵KRAMER (2007a),
⁶KRAMER (2008a), ⁷KRAMER (2009a), ⁸KRAMER (2010a), ⁹KRAMER (2011a), ¹⁰KRAMER (2012a),
¹¹KRAMER (2013a)



1. ábra. A magnézit bányászatának és földtani készleteinek 21. századi nagyságrendje

a világ különböző országaiban

1. bányászat, 2. földtani készletek (a jelek mérete ezek nagyságrendjével arányos)

	2002 ¹	2003 ²	2004 ³	2005 ⁴	2006 ⁵	2007 ⁶	2008 ⁷	2009 ⁸	2010 ⁹	2011 ¹⁰	2012 ¹¹
Brazília	7 (6 ²)	6	6	6	6	6 (18 ⁷)	18 (15 ⁸)	15 (16 ⁹)	16	16	16
Izrael	35 (34 ²)	30 (34 ³)	34 (28 ⁴)	28	28 (25 ⁶)	28 (25 ⁷)	30 (35 ⁸)	30 (29 ⁹)	30 (25 ¹⁰)	28 (30 ¹¹)	30
Jugoszlávia*	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	20
Kanada	88 (80 ²)	50 (60 ³)	60 (54 ⁴)	50 (54 ⁵)	50	8 (16 ⁷)	–	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
Kazahsztán	19 (18 ²)	14	16 (18 ⁴)	20	20 (21 ⁶)	20 (21 ⁷)	20 (21 ⁸)	20 (21 ⁹)	20 (21 ¹⁰)	20 (21 ¹¹)	21
Kína	210 (230 ²)	300 (340 ³)	400 (426 ⁴)	450 (470 ⁵)	490 (534 ⁶)	550 (627 ⁷)	700 (559 ⁸)	470 (501 ⁹)	650 (654 ¹⁰)	670 (661 ¹¹)	640
Malajzia	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a. (2 ¹¹)	5
Oroszország	52 (50 ²)	45 (52 ³)	55 (50 ⁴)	50 (45 ⁵)	50	50 (37 ⁷)	35 (37 ⁸)	30 (37 ⁹)	40 (37 ¹⁰)	37	37
USA	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Ukrájna	n. a.	n. a.	n. a.	n. a. (2 ⁵)	1 (2 ⁶)	2 (3 ⁷)	3	3	2	2	2
Összesen	422 (429 ²)	447 (508 ³)	570 (584 ⁴)	610 (626 ⁵)	650 (690 ⁶)	650 (749 ⁷)	808 (671 ⁸)	570 (608 ⁹)	760 (757 ¹⁰)	780 (771 ¹¹)	750

6. táblázat. A világ fém-magnéziumtermelése a 2002. és 2012. közötti időszakban (ezer t-ban kifejezve)

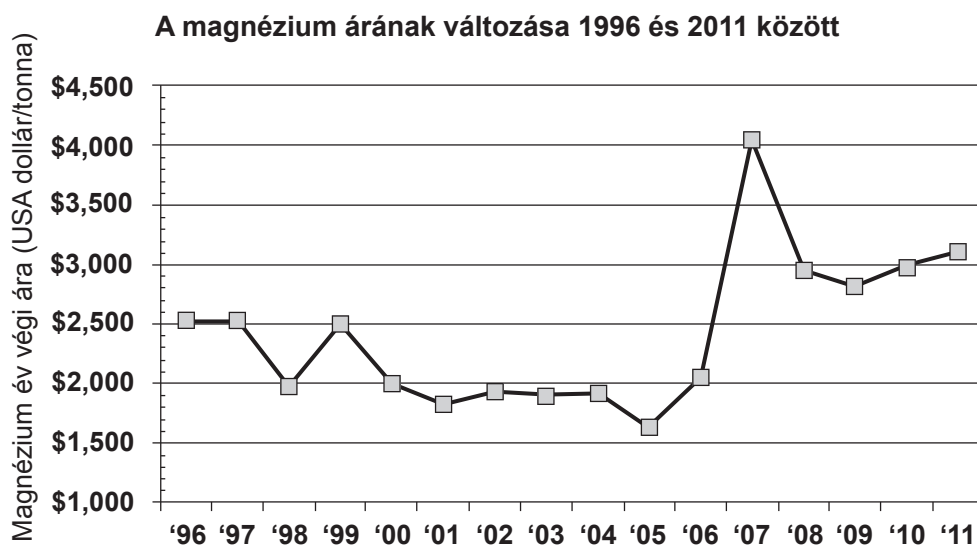
¹KRAMER (2003d), ²KRAMER (2004d), ³KRAMER (2005d), ⁴KRAMER (2006d), ⁵KRAMER (2007d), ⁶KRAMER (2008d),

⁷KRAMER (2009d), ⁸KRAMER (2010d), ⁹KRAMER (2011d), ¹⁰KRAMER (2012d), ¹¹KRAMER (2013b),

*2003-tól Szerbia és Montenegró, 2007-től Szerbia, **Az USA-ról nincsenek összesített adatok.

Termelése az „összes magnezittermelés” adatban nem szerepel. n.a.: nincs adat

A kibányászott alapanyagokból előállított fém-magnézium mennyisége évente 2002 és 2012 között 422 ezer t és 808 ezer t között ingadozott (6. táblázat). A világ primer fém-magnézium termelése növekedő tendenciát mutat: 1977-ben 257 ezer t, 1988-ban 344 ezer t, 2002-ben 432 ezer t, míg 2011-ben 771 ezer t volt. A magnézium ára a 90-es évektől napjainkig lassú növekedést mutat (2. ábra). A legjelentősebb fém-magnéziumtermelő országok Brazília, Izrael, Jugoszlávia (2003-tól Szerbia és Montenegró, 2007-től Szerbia), Kanada, Kazahsztán, Kína, Malajzia, Norvégia, Oroszország, az USA és Ukrajna. (KRAMER 2003d, 2004d, 2005d, 2006d, 2007d, 2008d, 2009d, 2010d, 2011d, 2012d, 2013b).



2. ábra. A fém Mg árának változása 1996 és 2011 között

ZULIANI & REESON (2012) alapján

A bányászott alapanyagból való (primer) fém-magnézium termelési kapacitás 1,38 millió t/év volt 2011-ben. A felsorolt termelőknél a források nem említik a norvégiai és a kanadai feldolgozókapacitások mértékét, viszont India esetében 900 t/év kapacitásról adnak számot. Az Egyesült Államokra sem a magnezit, sem a fém-magnéziumtermelésre a források nem közölnek értékeket (4. és 6. táblázat), viszont igen jelentős (63500 t/év) feldolgozó kapacitásról adnak számot (KRAMER 2002c, 2003c, 2004c, 2005c, 2006c, 2007c, 2008c, 2009c, 2010c, 2011c, 2012c). A primer fém-magnéziumtermelés mellett az utóbbi évtizedben növekvő szerepe van az újrahasznosításnak. Az e célból létesített üzemek kapacitása 1000–10000 t/év nagyságrendű.

A magnézium felhasználása

A tiszta magnézium felhasználását három tulajdonsága határozza meg: kis sűrűsége, ötvözhetősége és nagy kémiai reaktivitása.

A fém-magnézium felhasználásának megoszlása a különféle iparágakban 2003-ban a következő volt (BUCKINGHAM & KRAMER 2005): konzervipar, tartályok (20,8%), vegyipar (0,8%), vas- és acélipar (kéntelenítés és öntészet, 15,9%), gépipar (19,2%), nem vas fémgyártás (1,7%), szállítás (33,3%), egyéb (8,3%).

A fém-magnézium fő felhasználási területe az ötvözetgyártás. A magnézium az alumínium ötvözőanyaga, ezért felhasználása szorosan kötődik a fém-alumínium iránti igényhez. A magnézium kis sűrűségű ($1,738 \text{ g}\times\text{cm}^{-3}$). Az alumínium 1–3%-nyi magnéziummal és más anyagokkal (Cu, Si, Zn) öregíthető vagy nem öregíthető ötvözetet alkot, melynek sűrűsége kicsi, korrózióálló, jól hegeszthető, és kis fajlagos ellenállású. Magasabb (4%-nál magasabb) Mg-tartalommal nagyobb szilárdságot, de csak kisebb mértékben csökkent korrózióállóságot lehet elérni. A magnézium-ötvözetek fő felhasználási területe az autó- és repülőgépipar, ezért napjainkban a kereslet növekedését az autóipar növekedése határozza meg. Az autóipar a járművek tömegének csökkentése érdekében egyre több könnyűfém (alumínium, magnézium) épít be termékeibe (KRAMER 1999). A magnéziumot egyéb iparágak is hasznosítják. Az alumínium italosdobozok átlagosan 1,5% magnéziumot tartalmaznak (MG.TRIPOD.COM 2012). Hajók fenékkerének, olaj-, gázvezetékek és bojlerok rozsdásodásának megakadályozásához Mg-ötvözet anyagú korróziós anódokat alkalmaznak. A magnéziumot felhasználják a pirotechnikában, redukálószerként (pl. tiszta U és egyéb fémek előállítása sóikból), az acél kéntelenítésére és bizmut kivonására ólomból (WEPPI. GTK.FI 2012; MG.TRIPOD.COM 2012).

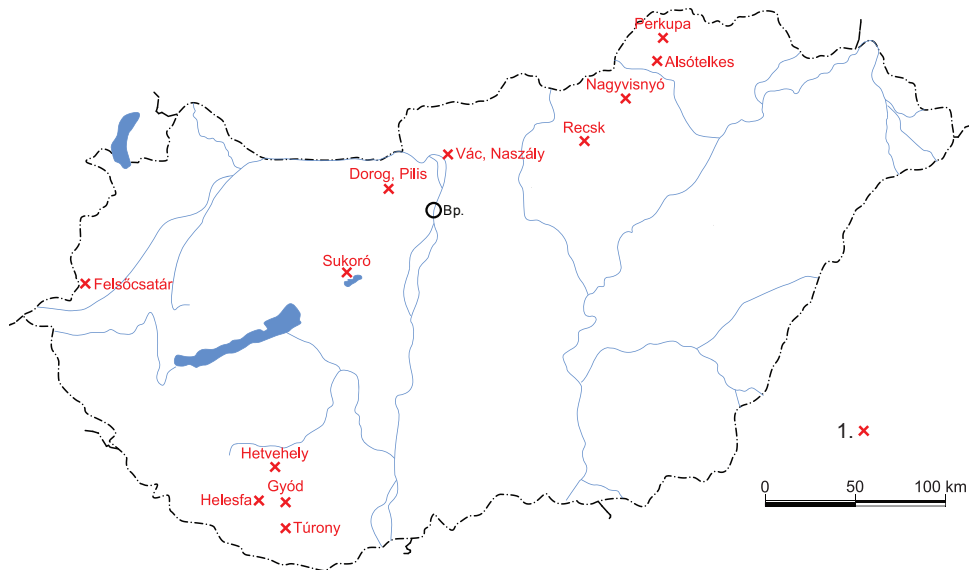
A magnézium-oxidból elsősorban tűzálló anyagokat (pl. kemencebélések), üveget, kerámiát, speciális cementet állítanak elő, emellett mezőgazdasági, építkezési, vegyipari célokra is használják (DILL 2010). Sok hangszigetelő, kopásálló, szigetelő és gyógyszerészeti anyag nélkülözhetetlen alapanyaga.

A magnézium vegyületek felhasználása a világon az utóbbi évtizedekben számottevően csökkent. A fogyasztás MgO-ra számított mértéke az 1977-es 1,38 millió tonnáról (tűzállóanyag-ipar 1,25 millió t, a vegyipari felhasználás 0,131 millió t) 2003-ra 1,01 millió tonnára (tűzállókerámia-ipar 0,564 millió t, vegyipar 0,444 millió t) csökkent (BUCKINGHAM & KRAMER 2005). Az évenkénti átlagár a 2002-2011 közötti időszakban 439 US\$/t és 629 US\$/t között ingadozott, 1998-as dollárban kifejezve az átlagár 398-513 98US\$/t volt (BUCKINGHAM & KRAMER 2005).

Hazai magnéziumelőfordulások

Magnezitlelőhelyek

A magyarországi magnezit-indikációk földrajzi elhelyezkedését a 3. ábra szemlélteti.



2. ábra. A fém Mg árának változása 1996 és 2011 között

ZULIANI & REESON (2012) alapján

Velencei-hegység, Sukoró

A velencei-hegységi Sukorótól K-re magnezittartalmú dolomitok karbonátitellérek találhatók (HORVÁTH et al. 1983). A felszín közelében jelennek meg, fúrásban csupán a Sukoró St-1. sz. térképező fúrás 14–18 m, és 55–70 m közötti szakaszában harántolták. A 13 db telér felső-karbon gránitban települt. A karbonátit színe barnásszürke, szürkésbarna, néhol fluidális szövetű. Határa a befogadó gránittal éles. Világos színű, főleg karbonátásványokból álló ocellumok figyelhetők meg benne. Az ocellumok az olvadék hülése során a szilikátos olvadéktól elkülönülő karbonátos olvadékból kristályosodtak. A karbonátok mennyisége 47-51 % között változik. Az üde kőzetet dolomit, vastartalmú magnezit, flogopit, savanyú plagioklász, káliföldpát és kvarc alkotja. Flogopitból határozott K/Ar-kora $77,6 \pm 3$ millió év (késő-kréta). Magnezittartalma az üde telérközveteknek van, 3 és 10 térfogat% között változik. A Dunántúli-hegységben az Alcsútdoboz Ad-2, Diósd Di-1, Vál-3 jelű fúrásokban és a Budai-hegységben is megjelennek alkáli bázisos-ultrabázisos kőzetek. A kőzettípus inkább P, RFF, Nb, Ta nyersanyagok dúsulása szempontjából lehet perspektivikus.

Kőszegi-Rohonci-hegység, Felsőcsatár

A Kőszegi-Rohonci-hegység az Északi-Alpok Penninikumának jura-alsó-kréta, óceáni-pa-raóceáni kérgen keletkezett, majd a késő-kréta-paleogénben metamorfizálódott képződmé-nyeit tárja fel az Ausztroalpidák alatti tektonikai ablakban. Az egység részét képező Vas-hegy-csoportban, Felsőcsatáron a korábban bányászott talktelepben magnezitet tartalmazó ereket lehet megfigyelni.

A Kőszegi-hegységben intenzív gyűrődés mutatható ki. A redőtengelyek csapása 160–180° közötti. A képződmények szerkezeti iránya tehát ÉÉNy-i (BALLA 1967). A Vas-hegy-csoportot túlnyomóan szerpentinít, zöldpala, kvarcfillit és mészfilit alkotja. A területen lévő szerpentinitek és a zöldpalák egymással éles határ nélkül érintkeznek. A talktelepet magukba foglaló szerpentinitek tektonikailag szétszabdaltan a csillámpala-fillit sorozatba nyomultak. A kisebb felsőcsatári szerpentinittestek az osztrák területen lévő Csád-hegy szerpentinít tömegéből váltak le a szerkezetmozgások során. A csillámpala-fillit képezi a talk fekvését, míg a fedője a zöldpala sorozat kőzeteiből áll (VENDEL & KISHÁZI 1967).

A talk szerpentinítből, valamint amfibolitból (tremolit) is képződhetett. A kloritpalákat (zöldpalát) jelentős mértékű talkosodás nem érte. A szerpentinitek peridotit-piroxenit ultra-bázitok átalakulásából származnak. A szerpentiniteket ért talkosodás mellett a területet fel-építő kőzetekben kloritosodás, tremolitosodás, karbonátosodás és kovásodás is lezajlott.

A talkosodás metasomatózisszerű jelenségként és oldatból történő kiválásként is vég-bemehetett. A szükséges hőmennyiséget a tektonikus mozgások mechanikai energiája, vagy a gyűrődő közettömegek mélyre kerülése miatti hőmérséklet-növekedés is biztosíthatta. Ensztatitból 800-650 °C, olivinből 650-500 °C között már a serpentinisedés előtt is kép-ződhet talk. A legnagyobb mennyiségű talk azonban leginkább a serpentinisedést követően, az orogenezishez köthető regionális metamorfózis során jöhetett létre. A folyamat a vetők mentén volt a legintenzívebb. A létrehozó fluidumok CO₂-ban és hidrokarbonátban gazdagok voltak, amely karbonátok kristályosodását is eredményezte. A reakciókból felszabaduló SiO₂ is segíti a talkosodást (VENDEL & KISHÁZI 1967).

A magnezit csak lokális elterjedésű, ezen kívül dolomit és kevés ankerit, kalcit, sziderit is fellelhető. A serpentinásványok metasomatózisa magnezitet és SiO₂-t eredményez. Szerpentinítből talkkal együtt is keletkezhet magnezit (VENDEL & KISHÁZI 1967).

Mecsek

A Mecsekben két helyen találhatunk magnezitet szerpentinítben: a Gyód és Helesfa közelé-ben lemélyített fúrásokban észlelték a serpentinitté alakult ultrabázisos testeket. A hozzájuk

tartozó mágneses maximumokat a mecseki uránérckutatók során vizsgálták részletesen. A szerpentin testeket szilur korúaknak vélik, nem rendelkeznek gyökérrel, hossztengelyük a befogadó paleozoos kőzetek metamorf palásságához igazodik. Eredetük a szilur-devon óceán záródásához köthető, amelyet kontinens-szigetív kollízió (felső-devon-alsó-karbon), alátoldás és ezt követő termikus-izosztatikus kiemelkedés követett (FÜLÖP 1994). A Gyód-2. számú fúrásban 65 és 131 m között, a Helesfa-1. fúrásban 106 és 650 m között és a Helesfa-2. fúrásban 113 és 349 m között találták meg a szerpentinitet (JANTSKY 1979).

Helesfán a szerpentinitet perm-triász boltozat tengelyzónájában található. Tektonikusan érintkezik az őt körülvevő kataklázos-milonitos gránittal. Az 5–6 km hosszú és 600 m vastag meredek dőlésű test KÉK-NyDny csapásban helyezkedik el. A szerpentinitet és a gránit közötti tektonikailag igénybe vett sávban nyírt szerpentinitet és talkpala szélsőtagok között változó összetételű kőzetek dominálnak. Ezek ásványfázisai a talk, lizardit, dolomit, magnezit, (klorit).

A gyódi szerpentinittest 5–7 km hosszú, 200–400 m vastag, NyÉNy-KDK csapású, majdnem függőleges lencsét alkot. Jellemző ásványtársulása: lizardit, klorit, klinokrizotil, brucit, magnetit, kromit, kevés magnezit, dolomit (ERDÉLYI 1974; FÜLÖP 1994).

Az ófalui szerpentinitet közel függőleges állású, 10 m vastag tektonikus kőzettest (JANTSKY 1979). A testet övező töréses zónákban hidrotermás hatások által létrejött arzén és kalkofilem tartamú kvarc- és dolomiterek észlelhetők. Ebből az előfordulásból nem írtak le magnezitet.

A Nyugati-Mecsekben a felső-perm homokkő rétegsorra (Kővágószőlősi Homokkő F.) enyhe szögdiszkordanciával következik az alsó-triász alsó részén a szintén szárazföldi képződmények (Jakabhegyi Homokkő F.). Feljebb, a már tengeri Patacsi Aleurolit Formációban az aleurolitrétegek mennyisége megnő a homokkőhöz képest, majd dolomit, dolomitmárga és mangános betelepülések jelennek meg. Ebből az összletből fejlődik ki a Hetvehelyi Dolomit Formáció, melynek alsó része 0,5–30 cm vastag anhidrit- és gipszrétegekkel váltakozó dolomitmárga és palás agyagrétegekből áll. Ezekből röntgen vizsgálattal magnezites dolomitmárgát és dolomitos-agyagos magnezitet is kimutattak (FORGÓ et al. 1966). A gipszes rétegek felett ugyanezen formáció felső részében dolomitmárga breccsa, majd dolomitmárga következik. A gipszes rétegek Hetvehelytől Pécsig követhetők, de a felszínen nem fordulnak elő (a Mű-1, Ma-I és Pg-III fúrás harántolta őket). A dolomitmárga csoport már a felszínen is vizsgálható (NAGY 1968).

A gipsztelepes dolomitmárga rétegcsoporthoz a következő kőzetfajtákból állnak: (1) szürke, agyagos dolomitból, (2) szürke dolomitmárgából, (3) szürke palás agyagkőből, (4) anhidritből és gipszből, valamint (5) szürke, magnezites dolomitmárgából és dolomitos-agyagos

magnezitből. A rétegcsoport alján anhidrit, a közepén gipszes anhidrit, felül gipsz a jellemző. A sorozat vastagsága 20 és 100 m között változik, átlagosan 50 m, amelyen belül a gipsz-anhidrit összvastagsága 0–18 m, a rétegek száma 0–50. A magnezitet tartalmazó dolomitmárga kemény, egyenetlen törésű, tömött megjelenésű kőzet. Makroszkóposan nem lehet megkülönböztetni a magnezitmentes dolomitmárgától. Magnezitdúsulás mutatkozott a gipsztelepes rétegcsoportban a Ma-I fúrásban 42,9 és 85,6 m között, továbbá a Mü-I. fúrás dolomitmárga rétegcsoportjában 49,1–127,7 m között. A magnezithez kötött MgO koncentrációk 3,0 és 23,6 súly% között változnak (FORGÓ et al. 1966; NAGY 1968).

Villányi-hegység

A villányi terület alsó-triász a mecsekihez hasonló kifejlődésű, a Turony-1-es fúrásban itt is megtalálták a lemezes anhidritet és a gipszet (FORGÓ et al. 1966), melyhez a Mecsekhez hasonlóan kötődhet magnezit.

Bükk, Nagyvisnyó

A Bükk északi részén középső-perm korú gipsz és anhidritelfordulások ismertek. A felső-karbont záró sekélytengeri, finomtörmelékeny-karbonátos üledékképződést kiemelkedés követte a karbon-perm határán. A perm közepén kezdődő új üledékciklust bevezető agyagkő-dolomit-gipsz-anhidrit kiválás fokozatosan mészkő-dolomit-márgába megy át. A képződmények a Bükk É-i részén K-Ny-i tengelyű antiklinálist formáznak, ennek északi szárnyán található a nagyvisnyói terület. Itt lapos dőlésű felületeken történt elcsúszás miatt réteggkimaradások és breccsaszintek tapasztalhatóak (PELIKÁN 1984).

Az evaporitokat egy vastagabb (7–17 m) meszes dolomitréteg két részre osztja. A felső részen uralkodó az anhidrit, míg az alsóban az anhidrit vízfelvétellel gipsszé alakult. A felső-perm fedővel nem rendelkező területek evaporitjai már lepusztultak. Hasonló gipsz-anhidrites telepcsoport található még a Bükkben Szilvásvárad, Mályinka, Ómassa települések közelében (PELIKÁN 1984).

A 227 m talpmélységű Nagyvisnyó-18. sz. fúrásban a magnezit 98,5 m és 175 m, valamint 196 m és 223 m között észlelhető, vagyis egybeesik a gipsz és az anhidrit megjelenésével. A rövid hézag pedig a dolomit és mészkő közbetelepülésnek felel meg. A magnezittartalom átlagosan 2 és 7 tömeg% körüli, de helyenként vannak magasabb értékek is: 10,43% (107–107,5 m), 15,19% (113,5–114 m), 20,44% (156,5–157 m). A Nagyvisnyó-20. sz. fúrás 100 m és 107 m közötti szakaszán is található magnezit 5–6%-os mennyiségben (ebből az intervallumból állnak rendelkezésre mérési adatok). A Nagyvisnyó-21. fúrásban már 80 m-től,

a gipsz-anhidrit felett megjelenik a magnezit. A fúrás 221 m-ig mélyült, magnezitet 80 és 154 m között, valamint 174 m-től végig találunk az előzőekhez hasonló viszonylag magas koncentrációban (128,7–129,2 m: 10,25%, 135,7–136,2 m: 12,55%, 137,7–138,2 m: 13,20%, 204–204,5 m: 13,09% MgCO_3) (PELIKÁN 1984).

Alsótelekes

Az Aggtelek-Rudabányai-hegység nem metamorf kőzetei a Szilicei-takarórendszer magyarországi részét képezik, amely három fáciesből, az aggteleki, szőlősardói és bódvai fáciesből áll. Utóbbi a Rudabányai-hegységben található meg. A három fácies a felső-permtől az anisusiig egyező kifejlődésű, a ladintól kezdve eltérnek egymástól (KOVÁCS et al. 1988, 1989).

Az alsótelekesi gipsz- és anhidrittelep az Aggteleki Karszt és a Rudabányai-hegység határzónájában helyezkedik el, a perkupai összlet folytatásának tekinthető (7 km-rel DDNy-ra tőle). A Szilicei-takarórendszer bázisát alkotó evaporitok átnyúlnak Szlovákiába is (LESS et al. 2006). Az előfordulások allochton helyzetűek, eredeti keletkezési helyük északabbra tételezhető fel. A térségből számos helyről ismerünk evaporitokat: Magyarországon Jószaftó, Szín, Tornakápolna, Martonyi, Bódvarákó, Tornaszentandrás, Bódvaszilás, Komjáti és Hidvégárdó környékéről (MIKLÓS 1987; GRILL & SZENTPÉTERY 1988).

Az evaporitok arid lagúnában jöttek létre, a tengertől részlegesen el voltak zárva (sabhá), a szárazföld felől fluvialis és eolikus törmelék hordódott be. Az evaporitok kiválási sorrendje ideális esetben a kalcit, dolomit, magnezit, cölesztin (+barit), anhidrit, gipsz, kősó (KINSMAN 1966), ez az elvi rétegsor a kősóig Alsótelekesen is kifejlődött. A gipsz után a kora-triász transzgresszió során törmelékes üledékek rakódtak le (KOVÁCS et al. 1988, 1989).

A perkupai és az alsótelekesi evaporit előfordulása diapírdómnak értelmezhető. Alsótelekesen a gipsz-anhidrit test ÉK-DNy-i irányban megnyúlt, DK és ÉK felől vetők határolják. A dóm szerkezetalakulását a Darnó-zóna menti késő-oligocén-kora-miocén korú mozgások határozták meg. Az anhidrit-gipsz sorozat képlékenyen, míg az azt körülvevő kőzetek ridegen deformálódtak (ZELENKA et al. 2005). Az evaporitos összlet rétegtani fekvése ugyanúgy, mint Perkupán, nem ismert. Tektonikus fekvése középső-triász steinalmi típusú dolomit. A közvetlen fedő Alsótelekesen kérdéses korú durvatörmelékes vörös agyag és ligniticsikos pannon agyag. A gipsz-anhidrit vastagsága 310–370 m. Az evaporitok alsó része uralkodóan karbonátos, felső része szulfátos. A telepek közti meddőrétegek 0,1–2,0 m vastagságúak (MIKLÓS 1987).

Az evaporitos összlet megismert részében a gipsz a leggyakoribb, amely az anhidrit-testet veszi körül, és annak hidratációja révén keletkezett. 40–100 m mélységig terjed. Az elsődleges gipsznek három szöveti típusa van, a finomkristályos, tömeges gipsz, a rétegzett,

laminites gipsz és a törmelékes, breccsás gipsz. A másodlagos kristályos gipsz aszcendens vagy deszcendens oldatáramlás hatására jött létre. Az anhidrit 40 vagy 100 m alatt veszi át a szerepet a gipsztől. Legtöbbször rétegzett, vastagpados. Dolomit, magnezit és cölesztin jelentkezik benne helyenként feldúsulva. A gipszen és anhidriten kívül a telepen belül megjelenik még a barit, a cölesztin, a glauberit, az epszomit, a dolomit, a kalcit, a magnezit, sziderit, a stroncianit, továbbá pirit, markazit, terméskén, hematit és törmelékes elegyrészek, agyagásványok is. Az anhidrit felső részén az agyagos, homokos közbetelepülések veszik át a szerepet (MIKLÓS 1987).

A magnezit mészkővel, dolomittal vagy anhidrittel jelenik meg, koncentrációja a közelekben sokszor meghaladja a 10%-ot, átlagosan 9%-os (MgCO_3). Kiválása akkor kezdődik, amikor a víz koncentrációja megközelíti a szulfátkiválás szintjét, ezért többnyire anhidrittel együtt jelenik meg, gyakran ritmikeket alkotva. A vízben oldott kalcium-hidrokarbonátot a sok szulfátiont tartalmazó víz magnezitté metasomatizálja, amit az oldat agyagtartalma elősegít. Ennek megfelelően a legtöbb magnezit agyagos gipszben, finomszemű homokkőben, agyagos aleurolitban, anhidritben, agyagkőben van jelen. Így keletkeznek az agyagos, szulfátos, magnezites ritmitek. Esős időszakban, vagy ha a lagúna vize tengervízzel hígul, akkor dolomit vagy kalcit válhat ki (MIKLÓS 1987).

Perkupa

Az Aggtelek-Rudabányai-hegység másik fontos evaporit előfordulása Perkupáról ismert. A Darnó-zónához közeli Perkupán és Alsótelekesen a vasérckutató fúrások tektonikus helyzetű gipsz-anhidrit testeket harántoltak, amelyeknek sem az eredeti, sem a tektonikus fektűjét nem ismerjük. Fedőjük szürke agyagpala, mészkő és dolomit váltakozásából áll. Az evaporitok abba az övbe tartoznak, ahol a Rudabányai-hegység északi részének steinalmi mészkővére az Aggteleki-karszt jósva-völgyi antiklinálisát alkotó felső-perm és alsó-triász képződmények a Darnó-zóna menti oligo-miocén korú jobbos vízszintes eltolódás (SZENTPÉTERY 1988, 1997) mentén, annak részeként rátolódtak. A vízszintes eltolódás következtében 7 db gipsz-anhidrit pikkely alakult ki, melyek a Bódva völgyét követik, csapásuk ÉÉNy-DDK-i vagy ÉK-DNy-i, dőlésük $50-70^\circ$. A Szilicei-takarórendszer bázisát alkotó evaporitba belegyűrve a melléti típusú (óceáni kérgen keletkezett) Tornakápolnai-sorozat Bódvavölgyi Ofiolitjának a takarómozgás során szétszakított szerpentinit-tömbjei is megtalálhatók (LESS et al. 2006), melyeket MÉSZÁROS (1961) és ALFÖLDI et al. (1975) még 5 db szerpentinit-pikkelynek értelmezett. Az evaporitok legkésőbbi-permi korúak, amit a felette települő dolomitrétegből kinyert Earlandiakkal igazoltak (BÉRCZINÉ MAKK 1987).

A gipsz az anhidritből másodlagos módon jött létre, így a felszínközeli lévo anhidrit 30–40 m mélységig gipsszé alakult. A főbb törések mentén is bekövetkezett a gipsszé alakulás, ahol az anhidrit vízzel tudott érintkezni (FÜLÖP 1994). Az anhidrit két fő típusát lehet megkülönböztetni: a zárványos, dolomitmentes anhidritet (gipszet) és a szingenetikus dolomittal szennyezett anhidritet (gipszet). A zárványos változat többnyire szürkészöld, zöldesszürke, lilászvörös vagy vörös színű. Aprószemcsés, egyenetlen felületű, agyagpala-, dolomit-, homokkőzárványokat tartalmaz (MÉSZÁROS 1961; ALFÖLDI et al. 1975). A telepben a gipsz és az anhidrit mellett kőso, epszomit, glauberit, pirit, hematit és terméskén is megjelenik nyomokban.

A dolomitos anhidrit néhány mm-cm anhidrit-kristályokból áll, amelyek dolomit- és magnezitkristályokkal vannak összefonódva. A dolomit és a magnezit emellett az anhidrittel váltakozva mm-es rétegekben ritmikusan is megjelenik. Ennek a típusnak a mikrorétegzettségé évszakos hőmérséklet-változás következménye lehet.

Recsk

A recski szerpentes-magnetites aposzkarnok MgO-tartalma a 20–40%-ot is elérheti, de nem a magnezithez kapcsolódóan. A hipersztén és a periklász maradványai Mg-szkarnos eredetet valószínűsitenek. A Mg-szkarnok ilyen mélységben instabilak és átalakulnak szerpentinitté. A szerpentes-magnetites fácies a propilites andezit, a szerpentes-anhidrites és a szerpentes-kovás faciessel együtt a hidrotermásan keletkezett propilites faciesscsoportba tartozik. A szerpentinites kifejlődéseket a szkarnokkal való szoros összefüggés miatt aposzkarnnak nevezik (CSILLAG 1975).

A recski ércesedés hidrogeológiai sajátosságainak egyik fontos vonása, hogy a felszínalatti vizek viszonylag magas koncentrációban tartalmazznak magnéziumot. Az alaphegység vízutánpótlása valószínűleg a Mátra felől érkezik. A víz kémiai összetételét az alaphegység és az ebbe nyomult szubvulkáni test térbeli viszonyai és közettani összetétele határozza meg. A víz oldott anyag tartalma a 20 000 mg/l-t is elérheti, az intrúzióban többnyire magasabb. A karbonátos befogadó kőzetek főleg nátrium-hidrogénkarbonátos jellegűek, az ércesedés területén viszont a szulfidok bomlásának köszönhetően szulfátos összetétel dominál. A kontaktus mentén ezek a jellegek keverednek. A magnézium az alaphegység dolomitosodásának környezetében koncentrálódik (SZILÁGYI 1975). GAGYI PÁLFFY et al. (1973) szerint a fakasztott víz Mg^{2+} -ion koncentrációja a mészköves területeken 79,9 és 247,1 mg/l közötti, a szubvulkáni andezit és szkarn területén 4,8 és 644,3 mg/l közötti, a fakasztott vízben 300 mg/l. A vízemelés mértéke korábban 5 m³/perc volt (GAGYI PÁLFFY et al. 1973). A bányászat esetleges újraindulása esetén a kiemelt felszínalatti vízben oldott magnéziumot ki lehetne nyerni.

Pilis-hegység, Vác

A váci Naszály nyugati részén, a dorogi Kősziklán és a Pilisben hidrotermás hatások okozta közetelváltozások nyomozhatóak a Börzsöny- és a Visegrádi-hegységgel határos triász karbonátos kőzetekben. A jelentős kiterjedésű mészkő mellett a dolomitok viszonylag kis felszíni kiterjedésűek, hidrotermás elváltozásuk főleg a Pilisben gyakori.

A mészkőben kétféle átalakulást lehet elkülöníteni: a középső miocéntól a pleisztocén végéig tartó vulkáni utóműködéssel összefüggő magasabb hőmérsékletű dolomitosodást és a kisebb hőmérsékleten végbemenő átalakulásokat. A nori mészkőösszlet alatt települő dolomit magnéziumionjait a magas hőmérsékletű oldatok kioldották, amelyek aztán a dachsteini mészkövet a törések közelében metasomatizálták. A dolomitosodás nemcsak a törések mentén, hanem a kőzet belsőbb részeibe hatolva fészkes, tömzsös impregnációkban is megmutatkozik. A mészkövek Mg-metaszomatózisa a magnezit felé vélhetően nem tolódott el (VITÁLIS & HEGYINÉ 1973, 1974).

A dolomitot is a fent említett kétféle hatás érte, de a mészkőtől eltérő összetétele miatt más kőzet keletkezett belőle. Az alacsonyabb hőmérsékletű átalakulás hidrotermás cementálást, hidrotermás bontást vagy dolomitporlódást, míg a magasabb hőmérsékletű kalcitosodást, kovásodást, magnezitisedést okozott. A főleg törések közelébe tehető magasabb hőmérsékletű kovásodás és a kalcitosodás sokkal elterjedtebb, mint a magnezitisedés. VITÁLIS & HEGYINÉ (1974) és HEGYINÉ et al. (1984) a 7. táblázatban közölt helyszínekről írtak le nagyon kis magnezittartalmú dolomitot. Más kutatók a pilisvörösvári vasútállomással szembeni elhagyott kőfejtőkből és a budai-hegységi Tündér-hegyről a porlott dolomitokban figyeltek meg magnezitet gipsz, aragonit, vaterit, epszomit kíséretében (NAGY 1979). A felszíni hévforrásnyomok a nagyobb törések jelenlétére és esetleges mélyebben található magnezitisedésre utalhatnak.

HEGYINÉ et al. (1984) szerint az alábbi, erre a területre eső dolomitterületeken lévő magnezitisedések érdemesek további vizsgálatra:

- Váci Naszály XV.-1. sz. fúrás 50 m: tiszta dolomitnál kissé nagyobb mennyiségű MgO, hidrotermás hatás miatti magnezitisedés, a felszín alatt nagyobb mélységben erősebben magnezitisedett dolomit valószínűsíthető
- Pilis-hg: Pilisszentléleki dolomitfejtő, Pilisszántó, Pilisvörösvár

Összegzőként eddigi ismereteink alapján a dolomitokhoz kapcsolódó magnezitelőfordulások hazánkban korlátozott elterjedésűek és a magnezitisedés folyamata is igen kis mértékű.

Helység	Előfordulás
Rezi-Várvölgy	dolomit kőfejtő
Rezi	Akasztódomb kőfejtő
Alsópáhok	kőfejtő
Cserszegtomaj	Dobogóhegy
Keszthely	várvölgyi kőfejtő
Gyenesdiás	kőfejtő
Vonyarcvashegy	kőfejtő
Piliscsaba	kőfejtő
Pilisvörösvár	Cseresznyés-hegy és OEÁ kőfejtő
Nagykovácsi	Nagyszénás melletti útbevágás
Nagykovácsi	Felső-Zsíros-hegy kőfejtő
Gellért-hegy	Somlói út 78.-cal szemben
Sály	Almásbérc K-i oldala és a lugai munkásház
Kán	Rák-völgy
Orfű	Vízkő-forrástól ÉK-re és barlangjárat
Alsótelekes	dolomit kőfejtő

7. táblázat. Magnezittartalmú dolomitelőfordulások HEGYINÉ et al. (1984) alapján

Dolomitelőfordulások

Dolomitelőfordulásainkat többen is tanulmányozták „magnéziumkohászati” felhasználás szempontjából. A Dunántúli-középhegységet érintő kutatások során HEGEDŰS & TREGELE (1950) a Bakony, a Vértes és a Buda-Pilis-hegységből említett nagy tisztaságú felső-triász dolomitot, amelyek kevés agyagos, vasas szennyeződést tartalmaznak. A budaörsi diploporás dolomit és a Keszthelyi-hegység dolomitjai is igen nagy tisztaságúak. Később a Magnezitipari Művek megbízásából kutatták a megfelelő minőségű dolomitot (PÁLFY 1977). Az ilyen felhasználásra kerülő dolomitnak meghatározott minőségi követelményeknek kellett eleget tennie. A MgO nem lehetett kevesebb 20%-nál, az Al_2O_3 - és a Fe_2O_3 -tartalom maximum 0,2%, a SiO_2 -tartalom maximum 0,5% lehetett (PÁLFY 1977). PÁLFY (1978) szerint a Várpalota-Veszprém között húzódó dolomitterület alkalmas magnéziumkohászatra.

Pilisvörösváron található Magyarország egyik legjelentősebb dolomitbányája. Az előfordulás a Dorogi- és a Pilisvörösvári-medencét elválasztó kiemelt helyzetű rögön

(sasbércen) helyezkedik el. A termelt kőzet karni fődolomit, amely általában szürkésfehér, erősen repedezett. A pilisvörösvári dolomit az ország legtisztább és legjobb minőségű dolomitja. Az alsó rétegekben darabos dolomit, a felsőbb szinteken murvás és porlódó dolomit figyelhető meg. A porlódás a közettani és a tektonikai vonalak mentén ment végbe. A dolomitot az építőipar mellett az üvegipar, a kohászat és a műtrágyagyártás használja fel. A finomra őrölt dolomit a gyógyszer-, a papír-, a festék- és a műanyagipar számára is szükséges nyersanyag (KUN 1989). A hidrotermás hatások Pilisvörösváron is érintették a dolomitot, de annak átlagos MgO-tartalma csak 1–2%-al nőtt meg (HEGYINÉ et al. 1984).

Keserűvizek

Magyarországon több helyről ismerünk keserűvíz-forrásokat. Az oldott magnézium kinyerése ezekből bizonyos feltételek teljesülése esetén gazdaságos lehet. A keserűvizekre jellemző, hogy igen magas Mg-koncentrációval rendelkeznek. A budai keserűvizek a Kiscelli Agyag Formációban lassan áramló felszínalatti vizekből jöttek létre (KUSTÁR 1976). A szulfácionok az agyagban jelenlevő pirit bomlásából származnak.

Buda környéke híres ásványvíz-gazdagságáról, az évszázadok óta ismert hévizeken kívül keserűvíz-forrásokat is felfedeztek a 19. század közepén. További keserűvíz-előfordulás a nagyigmándi és a szelidi-tavi, valamint Esztergom, Jászkarajenő, Kócs, Szeged, Várpalota, Debrecen területén is találhatunk kevésbé jelentős keserűvíz-forrásokat (BOLEMAN 1887, KUNSZT 1928). KUNSZT (1928) szerint a legtöbb oldott anyagot tartalmazó nagyigmándi keserűvíz MgSO_4 -tartalma az I.-es kútban az 5,5 tömeg %-ot is elérheti (II. kút: 2%, III. kút: 4,5%, XXIV. kút: 2,6% MgSO_4). A nagyigmándi keserűvíz összetételében a magnézium-szulfát dominál, de a nátrium-szulfát is jelentős mennyiségű. A budai keserűvizekben ezzel szemben a nátrium-szulfát gyakran átveszi az uralkodó szerepet a magnézium-szulfáttól.

Összefoglalás, kutatási javaslat

Hazánkban az áttekintett irodalom alapján az evaporitokkal kapcsolatban mutatkozik esély jelentősebb magnezitelőfordulásra. Mivel az országban Alsótelekesen termeltek gipszet és anhidritet, ezért ott a magnezit melléktermékként való kinyerésének megfontolása célszerű. A magnézium nyersanyaga dolomit is lehet, de nem rendelkezünk a magnézium előállításához szükséges infrastruktúrával. Ennek kiépítését a működő bányákban jelenleg nem tervezik.

Irodalomjegyzék

- ALFÖLDI L., BALOGH K., RADÓCZ GY. & RÓNAI A. 1975: *Magyarázó Magyarország 200 000-es földtani térképsorozatához, M-34-XXXIII. Miskolc.* Magyar Állami Földtani Intézet, 277 p.
- BALLA Z. 1967: A Dunántúl perm előtti képződményeinek szerkezetéről. *Földtani Közöny* **97**, 15–28.
- BÉRCZINÉ M.A. 1987: Észak-magyarországi Earlandia (Foraminifera) fajok a perm-triász határról. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1985**, 215–226.
- BOLEMAN I. 1887: *Fürdőtan, kiváló tekintettel a magyarhoni gyógyhelyekre.* Magyar Orvosi Könyvkiadó Társulat, Budapest, 601 p.
- BUCKINGHAM D.A. & KRAMER D.A. 2005: Magnesium Compounds End-Use Statistics. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 3 p.
- CHEN G. & TAO D. 2004: Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. *International Journal of Mineralogy Process* **74**, 343–357.
- CSILLAG J. 1975: A recski terület magmás hatásra átalakult képződményei. *Földtani Közöny* **105**, 646–671.
- DI FRANCESCO C.A. & KRAMER D.A. 2012: Magnesium Compounds Statistics. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 5 p.
- DI FRANCESCO C.A. & KRAMER D.A. 2012: Magnesium Metal Statistics. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 4 p.
- DILL H.G. 2010: The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews* **100**, 1–420.
- ERDÉLYI J. 1974: A magyarországi serpentinek mineralógiai vizsgálata. *Földtani Kutatás* **17/1-2**, 97–100.
- EUROMINES.ORG 2012: URL: www.euromines.org/mineral/Magnesite. letöltés: 2012. 12. 20.
- FÜLÖP J. 1994: *Magyarország geológiája. Paleozoikum II.* Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 447 p.
- FORGÓ L., MOLDVAY L., STEFANOVITS P. & WEIN GY. 1966: *Magyarázó Magyarország 200 000-es földtani térképsorozatához, L-34-XIII. Pécs.* Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest.
- GAGYI PÁLFFY A., CSEH NÉMETH J., ZELENKA T., FÖLDESSY J., IFJ. GAGYI PÁLFFY A., LÁZÁR B., BAKSA CS., GERGÁCS M.-NÉ, NAGY I., CSATÁR K., MIZSER J., MAROSI A. 1973: Recski rézkombinát egyszerűsített beruházási javaslata. Jelentés. *Országos Érc- és Ásványbányák*, II. Kötet, 204 p.
- GRILL J. & SZENTPÉTERI I. 1988: Az Aggteleki-karszt és a Rudabányai-hegység gipsz-anhidrit perspektívája. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1986**, 443–450.
- HEGEDŰS GY. & TREGELE K. 1950: Jelentés az 1950. évi dolomitkutatásról. Jelentés. *Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*

- HEGYINÉ PAKÓ J., PODÁNYI T. & VITÁLIS T. 1984: *A dolomit bányászata és felhasználása*. Műszaki Kiadó, 312 p.
- HORVÁTH I., DARIDÁNÉ TICHY M. & ÓDOR L. 1983: Magnezittartalmú dolomitos karbonatit (beforsit) telérközet a Velencei-hegységből. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentés* **1981**, 369–388.
- JANTSKY B. 1979: A mecseki gránitosodott kristályos alaphegység földtana. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **60**, 385 p.
- KINSMAN D.J.J. 1966: *Gypsum and anhydrite of recent age*. Trucial Coast, Persian Gulf: Proceedings of Second Salt Symposium, Cleveland, Ohio, 302–326.
- KOVÁCS S., LESS GY., PIROS O., RÉTI ZS. & RÓTH L. 1989: Triassic formations of the Aggtelek-Rudabánya Mountains (NE Hungary). *Acta Geologica Hungarica* **32/1-2**, 31–63.
- KOVÁCS S., LESS GY., PIROS O. & RÓTH L. 1988: Az Aggtelek-Rudabányai-hegység triász formációi. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1986**, 19–43.
- KRAMER D.A. 1999: Metal prices in the United States through 1998. *U.S. Geological Survey*, 79–83.
- KRAMER D.A. 2001: Magnesium, its Alloys and Compounds. *U. S. Geological Survey. Open-File Report 01-341*, 30 p.
- KRAMER D.A. 2003: 2002 Minerals Yearbook, Magnesium. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey* **I./Metals and Minerals**, 12 p.
- KRAMER D.A. 2003: 2002 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey* **I./Metals and Minerals**, 11 p.
- KRAMER D.A. 2003: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U. S. Department of the Interior; U. S. Geological Survey*, 102–103.
- KRAMER D.A. 2003: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 104–105.
- KRAMER D.A. 2004: 2003 Minerals Yearbook, Magnesium. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 11 p.
- KRAMER D.A. 2004: 2003 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2004: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 100–101.
- KRAMER D.A. 2004: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 102–103.
- KRAMER D.A. 2005: 2004 Minerals Yearbook, Magnesium. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey* **I./Metals and Minerals**, 10 p.

- KRAMER D.A. 2005: 2004 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 14 p.
- KRAMER D.A. 2005: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 100–101.
- KRAMER D.A. 2005: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 102–103.
- KRAMER D.A. 2006: 2005 Minerals Yearbook, Magnesium. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.
- KRAMER D.A. 2006: 2005 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2006: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 102–103.
- KRAMER D.A. 2006: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 104–105.
- KRAMER D.A. 2007: 2006 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2007: 2006 Minerals Yearbook, Magnesium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2007: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 98–99.
- KRAMER D.A. 2007: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 100–101.
- KRAMER D.A. 2008: 2007 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 9 p.
- KRAMER D.A. 2008: 2007 Minerals Yearbook, Magnesium [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2008: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 100–101.
- KRAMER D.A. 2008: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey*, 102–103.
- KRAMER D.A. 2009: 2008 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 10 p.
- KRAMER D.A. 2009: 2008 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 10 p.

- KRAMER D.A. 2009: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 96–97.
- KRAMER D.A. 2009: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 98–99.
- KRAMER D.A. 2010: 2009 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.
- KRAMER D.A. 2010: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 94–95.
- KRAMER D.A. 2010: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 96–97.
- KRAMER D.A. 2011: 2010 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey I./Metals and Minerals*, 11 p.
- KRAMER D.A. 2011: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 96–97.
- KRAMER D.A. 2011: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 98–99.
- KRAMER D.A. 2012: 2011 Minerals Yearbook Magnesium (Advance Release). *U. S. Geological Survey*, 11 p.
- KRAMER D.A. 2012: 2011 Minerals Yearbook, Magnesium Compounds [Advance Release]. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 12 p.
- KRAMER D.A. 2012: Metal Prices in the United States Through 2010, Magnesium. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey/Scientific Investigations Report 2012–5188*, 88–92.
- KRAMER D.A. 2012: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 96–97.
- KRAMER D.A. 2012: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 98–99.
- KRAMER D.A. 2013: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Compounds. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 96–97.
- KRAMER D.A. 2013: Mineral Commodity Summaries, Magnesium Metal. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 98–99.
- KUN B. 1988: 25 éves az Országos Érc- és Ásványbányák. OMBKE Bányászati Kiadóiroda, 311 p.
- KUNSZT J. 1928: *A mai Magyarország ásványvizei, fürdői és üdülőttelepei*. Királyi Magyar Egyetemi Nyomda, Budapest, 215 p.

- KUSTÁR L. (1976): *A délbudai keserűvíztelepek kitermelhető hozama és védelme*. Szakdolgozat. Kézirat. Miskolci Nehézipari Egyetem, Hidrogeológia Tanszék, 73 p.
- LESS GY. (ed.), KOVÁCS S., SZENTPÉTERY I. (ED), GRILL J., RÓTH L., GYURICZA GY., SÁSDI L., PIROS O., RÉTI ZS., ELSHOLTZ L., ÁRKAI P., NAGY E., BORKA ZS., HARNOS J. & ZELENKA T. (ed.) 2006: *Az Aggtelek–Rudabányai-hegység földtana. Magyarázó az Aggtelek–Rudabányai-hegység 1988-ban megjelent 1:25 000 méretarányú fedetlen földtani térképéhez*. Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 92 p.
- MATOS G. R. & KRAMER D.A. 2005: Magnesium Metal End-Use Statistics. *U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*, 3 p.
- MCDONOUGH W.F. & SUN S.S. 1995: The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223–253.
- MÉSZÁROS M. 1961: A perkupai gipsz-anhidritelőfordulás földtani viszonyai. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv* **49/4**, 939–949.
- MG.TRIPOD.COM 2012: URL: <http://mg.tripod.com/mggen.htm>. Letöltés: 2012. 12. 20.
- MIKLÓS G. 1987: *Az alsótelekesi gipsz- és anhidritelőfordulás ásvány-kőzettani, földtan-teleptani és hegységszerkezeti vizsgálata*. Egyetemi doktori értekezés, Nehézipari Műszaki Egyetem, Földtan-teleptani Tanszék, Miskolc, 152 p.
- NAGY B. 1979: A budai-hegységi porlott dolomitok vizsgálata. *Földtani Közöny* **109/1**, 46–74.
- NAGY E. 1968: A Mecsek hegység triász időszaki képződményei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyv*, **51/1**, 198 p.
- PÁLFY J. 1977: Dolomit magnéziumkohászati célra – Előzetes földtani szakvélemény a Magnezitipari Művek tiszavárkonyi üzemének dolomitellátásához. Jelentés. Kézirat. *Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 9 p.
- PÁLFY J. 1978: Szintetikus magnezitüzem dolomitellátása – Földtani szakvélemény a Magnezitipari Művek tiszavárkonyi üzemének dolomitellátásához. Jelentés. Kézirat. *Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 10 p.
- POHL W. 1990: Genesis of magnesite deposits – models and trends. *Geologische Rundschau* **79/2**, 291–299.
- SCHROLL & E. 2002: Genesis of magnesite deposits in the view of isotope geochemistry. *Boletim Paranaense de Geosciencias* **50**, 59–68.
- SHAND A.M. 2006: *The chemistry and technology of magnesia*. John Wiley & Sons, Hoboken, 286 p.
- SZAKÁLL S. 2005: *Ásványrendszertan*. Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 336 p.
- SZENTPÉTERY I. 1988: A Rudabányai-hegység és környezetének oligocén, alsó-miocén képződményei. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1986**, 121–128.

- SZENTPÉTERY I. 1997: Sinistral lateral displacement in the Aggtelek–Rudabánya Mts (North Hungary) based on the facies distribution of Oligocene and Lower Miocene Formations. *Acta Geologica Hungarica* **40/4**, 265–272.
- SZILÁGYI G. 1975: A recski mélyszinti ércesedés vízföldtani helyzete. *Földtani Közlöny*, **105/Supplementum**, 740–754.
- VENDEL M. & KISHÁZI P. 1967: *A felsőcsatári talktelep genetikája*. Bányászati Kutató Intézet Közleményei, különkiadás, Budapest, 177 p.
- VITÁLIS GY. & HEGYI I.-NÉ. 1973: Hidrotermális és metasztatikus jelenségek a Dunai-andezit hegységgel határos mészkőterületeken. *Hidrológiai Közlöny* **53/5**, 213–220.
- VITÁLIS Gy., HEGYI I.-NÉ 1974: Hidrotermális kőzetelváltozások a Dunai andezit hegységgel határos dolomitterületeken. *Hidrológiai Közlöny*, **54/12**, 562–569.
- WEBELEMENTS.COM 2013: URL: www.webelements.com/magnesium/history/html. Letöltés: 2013. 01. 06.
- WEPPI.GTK.FI 2012: URL: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas>. Letöltés: 2012. 12. 20.
- ZELENKA T., KALÓ J. & NÉMETH N. 2005: Az alsótelekesi gipsz-anhidrit dóm szerkezete. *Földtani Közlöny* **135/4**, 493–511.
- ZULIANI D.J. & REESON D. 2012: Making magnesium a more cost and environmentally competitive option. *Gossan Resources Limited*, 9 p.

RITKAFÖLDFÉMEK

FEKETE SZANDRA*, SZAKÁLL SÁNDOR

Miskolci Egyetem, Ásványtani–Földtani Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

*E-mail: feketeszandra@gmail.com, jelenleg: szandra.fekete@erdw.ethz.ch

TOMPA RICHÁRD, MOLNÁR JÓZSEF

Miskolci Egyetem, Bányászati és Geotechnikai Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros.

Az elemcsoport tulajdonságai	157
Az elemcsoport geokémiája	157
A ritkaföldfémek ásványai	158
Foszfátok	159
Karbonátok	161
Oxidok, hidroxidok	162
Szilikátok	162
Halogenidek	162
Teleptani dúsulási lehetőségek	162
Karbonatit komplexumok	164
Peralkáli, telítetlen kőzetek	164
Peralkáli gránitok és pegmatitok	165
Gránitpegmatitok	165
Vas-oxid-foszfáttelepek	166
Egyéb ritkaföldfém-dúsulások	166
Bányászati, világkereskedelmi adatok	167
Kereslet és kínálat helyzete	167
Világtermelési adatok	169
Bányászati adatok	170
Alkalmazás, felhasználás	176
Magyarországi bányászat, lelőhelyek, indikációk	177
Magmás kőzetekhez kapcsolódó RFF-előfordulások	179
Velencei-hegység	179
A Velencei-hegység granitoid kőzeteinek RFF-tartalmú ásványai:	180
Budai-hegység és Pilis	182

Mecsek	183
A mecseki granitoid kőzetek RFF-ásványai:	184
A mecseki alkáli magmás kőzetek RFF-tartalmú ásványai	186
Dunaszekcsői fonolit	186
Villányi-hegység	186
Parád-Recsk	187
Rudabányai-hegységi riolit	188
Szarvaskő és Darnó-hegy környéki bázisos magmatitok	188
Bükkszentkereszt környéki triász savanyú vulkanitok	189
Metamorf képződményekhez kapcsolódó ritkaföldfém-előfordulások	189
Soproni és fertőrákosi metamorfitek	189
Soproni és fertőrákosi metamorfitek RFF-tartalmú ásványai:	190
Mecsek	191
Üledékes kőzetekhez kötődő ritkaföldfém-előfordulások	192
Úrkúti és eplényi mangánérctelepek	192
Az úrkúti mangánérctelep ritkaföldfém-előfordulásának főbb jellemzői:	192
Az Úrkút csárda-hegyi előfordulás	194
Eplényi mangánérctelep	194
Nagyharsányi, nézsai és bakonyi (Gánt, Iszkaszentgyörgy, Kislőd, Alsópere) bauxit-előfordulások	195
É-Bükk	197
Duna-balparti rögök	197
Budai-hegység és Pilis	197
Irota (Szendrői-hegység)	198
Ny-Mecsek, Jakab-hegy	198
Mecsek	199
Zobáki széntelep	199
Komlói széntelep	199
Dél-Magyarország	199
Balaton-felvidék	199
Ajka	200
Kainozoos homokkövek, homokok	200
Összefoglalás, kutatási javaslat	200
Irodalomjegyzék	201

Az elemcsoport tulajdonságai

Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) alapján a ritkaföldfémek három csoportját a lantanidák (57–71 rendszámú elemek, La-tól a Lu-ig), az ittrium és szkandium alkotja (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012). Az összesen 17 darab elem egy elemcsoportba sorolását a hasonló fizikai és kémiai tulajdonságaik mellett, az azonos ércekhez kapcsolódó megjelenés is indokolja (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012). Az egy évszázadon át tartó felfedezésük első lépése a gadolinit nevű ásvány ittrium-tartalmának kimutatása, míg utolsó állomása a lutécium leírása volt.

Kristályszerkezetükre hexagonális tömött illeszkedés jellemző, ez alól kivételt a szamárium, európium és itterbium képez, amelyek rendre trigonális, tércentrált szabályos és szabályos tömött illeszkedésű szerkezetűek (WEBELEMENTS.COM 2012). Atomrácsuk fémrács, köztük a fémek kötése jellemző. A szkandium kivételével nagy (200 pm körüli) ionsugárral rendelkeznek. A lantántól a lutécium irányába haladva az ionrádiusz csökkenése figyelhető meg a nukleonok és elektronok között fellépő egyre nagyobb mértékű vonzóerő miatt. Színük ezüstfehér, keménységük kicsi, amely a rendszám növekedésével nő. Elektromos vezetőképességük a fémekhez viszonyítva kicsi. Olvadáspontjuk és forráspontjuk magas, előbbi a rendszámmal együtt nő (kivéve: Eu, Y) (PTABLE.COM 2012).

Az 1800-as években végzett kísérletek alapján elmondható, hogy oxidjaik oldhatósága az atomszám növekedésével nő, az Y az oldhatósági sorban a Dy és a Ho között foglal helyet. Azonban a ritkaföldfémek oldhatóságát erőteljesen befolyásolja az is, hogy az adott elem milyen sót alkot. Például az Y esetében az oldhatóság $Y(NO_3)_3 > YCl_3 > YBr_3$ irányban csökken (WILLIAMS-JONES et al. 2012).

Az elemcsoport geokémiája

Goldschmidt (1923) geokémiai rendszerében a ritkaföldfémek a litofil elemek csoportjába tartoznak, a szilikátok mellett foszfátok, karbonátok, oxidok és halogenidok fontos alkotói. Az ún. geokémiai periódusos táblázatban az elemek osztályozása azok „szilikát Földben” való viselkedése alapján történik (White 2007), amely alapján a ritkaföldfémek az ún. ritkaföldfémek és rokonelemei elnevezésű osztályba tartoznak. A lantanidák mellett az aktinidák is ritkaföldfémnek tekinthetők, azonban geokémiailag általában csak a lantanidákat értjük alatta (White 2007). A ritkaföldfémek – elnevezésükkel ellentétben – a földkéregben gyakori előfordulással bírnak, a cérium a 25., az ittrium a 30. leggyakoribb elem (Rudnick & Gao 2003). Egyetlen kivételt alkot ez alól a prométeum,

amelynek összes izotópja radiokatív, a természetben extrém ritkán fordul elő. Ezen túl az Oddo–Harkins szabály alapján a teljes Naprendszerre vonatkozóan a páratlan rendszámú RFF-ek sokkal ritkábbak, mint páros társaik. A lantántól az európiumig található ritkaföldfémeket könnyű (LRFF) ritkaföldfémeknek nevezzük, míg a gadolíniumtól a lutéciumig az ún. nehéz (HRFF) ritkaföldfémek sorakoznak, és ide sorolják az ittriumot is (Chakhmouradian & Wall 2012). A Földön megfigyelhető geokémiai folyamatok (pl. differenciáció, frakcionáció) során a ritkaföldfémek mennyisége nem véletlenszerűen változik, egy adott elem koncentrációja a többiéből interpolálható vagy extrapolálható. Ennek oka, hogy a lantántól a lutécium felé az elemek inkompatibilitása folyamatosan csökken. Ezt a tulajdonságot a földköpeny differenciálódása során kialakult, LRFF-ben gazdagodott földkéreg és szegényedett földköpeny is alátámasztja (McDonough & Sun 1995).

A ritkaföldfémek közül a Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), Hf ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) és Ce ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ és $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$) aránypárokban feltüntetett izotópjai a legfontosabbak, mivel ezek földtani és geokémiai folyamatokról adnak információt (WHITE 2007).

Az ionokat polarizálhatóságuk szerint úgynevezett „hard” (nehezen polarizálható) és „soft” (könnyen polarizálható) csoportokba sorolhatjuk. A besorolást az ion töltésének és ionrádiuszának aránya határozza meg. A ritkaföldfémeket viszonylag kicsi ionrádiuszuk és +3-as töltésük miatt „hard” kationoknak nevezzük. A Ce 4+ töltése miatt a legjobban, míg az Eu 2+-os töltése miatt a legkevésbé „hard” ritkaföldfém. A többi lantanida esetében a La-tól a Lu felé az elemek polarizálhatósága egyre nehezebb. A „hard” kationok „hard” anionokhoz kapcsolódnak leginkább. Az anionok $\text{F} > \text{OH} > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{Br}$, illetve $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ irányban egyre könnyebben polarizálhatók, így a F^- és CO_3^{2-} ionok a leginkább „hard” anionok. A „hard” ritkaföldfémek ezzel a két anionnal alkotott vegyületei a legstabilabbak 25 °C-on (WILLIAMS-JONES et al. 2012). Szulfáttal alkotott ritkaföldfém-vegyületek stabilitását nem befolyásolja jelentősen az, hogy milyen ritkaföldfém kapcsolódik a szulfát anionhoz, továbbá a „soft” kloridion „hard” ritkaföldfémekkel alkotott vegyületei kevésbé stabilak természetes körülmények között.

A ritkaföldfémek ásványai

A ritkaföldfémek leggyakoribb ásványait az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az alábbiakban KOCH & SZTRÓKAY (1967), SZAKÁLL (2005) és FEHÉR (2009) alapján tárgyaljuk őket.

Foszfátok

A foszfátok osztályában ritkaföldfémeket döntően a monacit-csoport, a xenotim-csoport és az apatit-csoport ásványai tartalmaznak. A foszfátok szerkezetére egységesen jellemző, hogy az összetett anion $(\text{PO}_4)^{3-}$ tetraédes koordinációban helyezkedik el, atomjait kovalens kötés kapcsolja össze. Az összetett anion ennél gyengébb kötésekkel kapcsolódik a kationokhoz, illetve meglétük esetén a pótanionokhoz. A foszfát anionok nagy térigényük miatt legstabilabb vegyületeiket hasonlóan nagyméretű, 2–3 vegyértékű kationokkal (Ca, RFF) összekapcsolódva hozzák létre, amelyek koordinációja hexaédes vagy nagyobb koordinációs számú.

A monacit-csoportban a $(\text{PO}_4)^{3-}$ tetraéderek térhálós szerkezetet alkotnak a kationközponthoz poliéderekkel, amelyekben a legtöbbször három vegyértékű, nagyméretű kationt kielenc oxigénatom veszi körül. A monacit-csoportba tartozó legfontosabb RFF-tartalmú ásványokat a RFF-kation dominanciája alapján soroljuk fajokba. Bár magmás és metamorf keletkezésűek, kis mennyiségben, – ellenálló tulajdonságaik miatt – üledékes kőzetekben is megtalálhatók. A monacit-csoport ásványaiban gyakran történik U- és/vagy Th-helyettesítés a RFF-pozícióban, ennek köszönhetően a radiometrikus kormeghatározás fontos ásványai.

A xenotim-csoport ásványai a monacit-hoz, (illetve cirkonhoz) hasonló szerkezetűek, a csoport ásványainak jelentősége a RFF és főleg az Y-tartalom. A xenotim-(Y) kis mennyiségben magmás és metamorf kőzetekben elterjedt. Az Y-t gyakran U, Th helyettesíti, így az U-Th-Pb radiometrikus kormeghatározás fontos ásványa.

Az apatit csoport ásványai a legfontosabb foszfátásványok. A két vegyértékű kationok (A) a PO_4 tetraéderekkel láncot alkotva a c-tengellyel párhuzamosan, hexagonális elrendezésben helyezkednek el. A pótanionok (Z) a láncok közötti csatornában helyezkednek el. Az általános kémiai képlet: $\text{A}_5(\text{TO}_4)_3\text{Z}$, ahol:

A = Ca, Sr, Pb, Ba (ritkábban Mn, Fe, Mg, Ni, Co, Cu, K, Na, RFF stb.),

T = P, As, V, S, Si,

Z = OH, F, Cl (ritkábban O_2 , O, CO_3 , NO_3 stb.)

Az összetett anion kationja és az ezen kívül elhelyezkedő kation alapján alcsoportokat különböztetünk meg. Ezek a Ca-foszfátok (a szorosán vett apatitfélék), Ca-arzenátok, illetve Pb-, Ba- és Sr-tartalmú, apatitrokon ásványok. A Ca-foszfátok a magmás, metamorf és üledékes kőzetek elterjedt járulékos ásványai. Karbonáttartalmú apatitok tengeri eredetű karbonátos üledékes kőzetekre jellemző, az ólomtartalmú apatitok pedig ólomérctelepek oxidációs zónájában jellemzőek.

Osztály	Alosztály	Csoport	Név	Képlet
Foszfátok	Vízmentes foszfátok pótanion nélkül	Monacit-csoport	Monacit-(Ce)	(Ce, La, Nd, Th)PO ₄
			Monacit-(La)	(La, Ce, Nd)PO ₄
			Monacit-(Nd)	(Nd, La, Ce)PO ₄
			Monacit-(Sm)	(Sm, Gd, Th, Ce)PO ₄
			Gasparit-(Ce)	CeAsO ₄
			Keralit-(Ce)	(Ce, Ca, Th)PO ₄
		Xenotim-csoport	Xenotim-(Y)	YPO ₄
			Xenotim-(Yb)	YbPO ₄
			Csernovit-(Y)	YAsPO ₄
			Wakefieldit-(Y)	YVO ₄
			Pretulit	ScPO ₄
	Vízmentes foszfátok pótanionnal	Apatit-csoport	Fluorapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
			Hidroxilapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
			Klórapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
			Fermorit	(Ca, Sr) ₅ (PO ₄ , AsO ₄) ₃ (OH)
			Stronciumapatit	(Sr, Ca) ₅ (PO ₄) ₃ F
			Alforsit	Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl
			Svabit	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ F
			Piromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
			Mimetezit	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
			Vanadimit	Pb ₅ (VO ₄) ₃ Cl
			Florencit-(Ce)	(Ce, La)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
Karbonátok	Vízmentes karbonátok pótanion nélkül		Karbocernait	(Ca, Na)(Sr, Ce, Ba)(CO ₃) ₂
	Vízmentes karbonátok pótanionnal	Bastnäsit-csoport	Bastnäsit-(Ce)	(Ce, La)F(CO ₃)
			Bastnäsit-(Y)	(Y, Ce)F(CO ₃)
			Bastnäsit-(La)	(La, Ce)F(CO ₃)
			Bastnäsit-(Nd)	(Nd, Ce, La)F(CO ₃)
			Hidroxilbastnäsit-(Ce)	(Ce, La)(OH, F)(CO ₃)
			Hidroxilbastnäsit-(La)	(La, Ce)(OH, F)(CO ₃)
			Hidroxilbastnäsit-(Nd)	(Nd, La, Ce)(OH, F)(CO ₃)
		Szinchizit-csoport	Szinchizit-(Y)	Ca(Y, Ce)F(CO ₃) ₂
			Szinchizit-(Ce)	Ca(Ce, La)F(CO ₃) ₂
			Szinchizit-(Nd)	Ca(Nd, La)F(CO ₃) ₂
		Parisit-röntgenit-csoport	Parisit-(Ce)	Ca(Ce, La) ₂ F ₂ (CO ₃) ₃
			Parisit-(Nd)	Ca(Nd, Ce, La) ₂ F ₂ (CO ₃) ₃
			Röntgenit-(Ce)	Ca ₂ Ce ₃ F ₃ (CO ₃) ₅

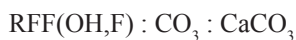
Osztály	Alosztály	Csoport	Név	Képlet
Oxidok, hidroxidok	Fém/kation : oxigén arány = 2 : 3 vagy 3 : 5	Perovszkit- loparit-csoport	Loparit-(Ce)	(Ce, Na, Ca) (Ti, Nb)O ₃
	Fém/kation : oxigén arány = 1 : 2	Fergusonit- csoport	Fergusonit-(Ce)	(Ce, La, Y)NbO ₄
			Fergusonit-(Nd)	(Nd, Ce)(Nb, Ti)O ₄
			Fergusonit-(Y)	YNbO ₄
			β-fergusonit-(Ce)	(Ce, La, Nd)NbO ₄
			β-fergusonit-(Nd)	(Nd, Ce)NbO ₄
			β-fergusonit-(Y)	YNbO ₄
		Szamarszkit- csoport	Szamarszkit- (Y)	(Y, Fe ³⁺ , U)(Nb, Ta)O ₄
			Szamarszkit- (Yb)	YbNbO ₄
		Uraninit- csoport	Cerianit-(Ce)	CeO ₂
		Piroklor- csoport	Ittropriroklor-(Y)	(Y, Na, Ca, U) ₁₋₂ (Nb, Ta, Ti) ₂ (O, OH) ₇
			Uránpiroklor	(U, Ca, Ce) ₂ (Nb, Ta) ₂ O ₆ (OH, F)
Szilikátok	Nezoszilikát	Gadolinit	Gadolinit-(Ce)	(Ce, La, Nd, Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀
			Gadolinit-(Y)	(Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀
	Szoroszilikát	Allanit	Allanit-(Ce)	Ca(Ce, La)Al ₂ Fe ²⁺ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)
			Allanit-(Y)	Ca(Y, La, Ce)Al ₂ Fe ²⁺ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)
	Cikloszilikát	Egyéb	Rinkit	(Ca, Ce) ₄ Na(Na, Ca) ₂ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ F ₂ (O, F) ₂
			Eudialit	Na ₄ (Ca, Ce) ₂ (Fe ²⁺ , Mn ²⁺)ZrSi ₈ O ₂₂ (OH, Cl) ₂
Halogenidek			Gagarinit-(Y)	NaCaY(F, Cl) ₆

1. táblázat. Ritkaföldfémek leggyakoribb ásványai (SZAKÁLL 2005; FEHÉR 2009)

Karbonátok

A karbonátokban az összetett iont a kis ionsugarú C⁴⁺ kation és az azt hármas koordinációban körülvevő O²⁻ ionok alkotják, erős kovalens kötéssel kapcsolódva. A karbonát anion legtöbbször kis vagy közepes ionsugarú kationokkal (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, RFF) kapcsolódik össze. Víztartalom és pótanion megléte alapján csoportosítjuk őket. Ritkaföldfémek pótanionmentes vagy pótanion-tartalmú, vízmentes vagy víztartalmú karbonátokban is találhatóak.

OH- és/vagy F-tartalmú karbonátok általános képlete, amelyek ritkaföldfémeket is tartalmaznak, Szakáll (2005) szerint az alábbi közelítéssel írható le:



1 : 1 : 0 = bastnäsit-csoport,

1 : 1 : 1 = szinchizit-csoport,

2 : 2 : 1 = parisit–röntgenit-csoport és

3 : 3 : 2 = parisit–röntgenit-csoport

Az így felépülő ásványok rétegszerkezetűek; kontaktmetamorf, pegmatitos, illetve hidrotermás eredetűek. Pontos megkülönböztetésükhöz kvantitatív kémiai elemzés szükséges. A fajok megállapítását a RFF-kation és a pótanion dominanciája határozza meg.

Oxidok, hidroxidok

Kristályszerkezetükben az O^{2-} és $(\text{OH})^-$ anionok főként ionos kötéssel kapcsolódnak a kationokhoz. Attól függően, hogy egy- vagy többféle kationnal kapcsolódnak, lehetnek egyszerű és összetett oxidok, hidroxidok. További csoportosításuk a fém/kation : oxigén arány alapján történik. Ritkaföldfémeket az oxidok és a hidroxidok is tartalmazhatnak.

Szilikátok

A szilikátásványok vázát SiO_4 -tetraéderek alkotják, kapcsolódásuk szerint alosztályokat különítünk el. RFF-tartalmúak szinte minden alosztályban megtalálhatók, gyakran Be- vagy Zr-tartalmú szilikátokban fordulnak elő. A RFF-tartalmú szilikátok gazdasági jelentősége kisebb, mint a korábban ismertetett foszfátoké, karbonátoké vagy oxidoké.

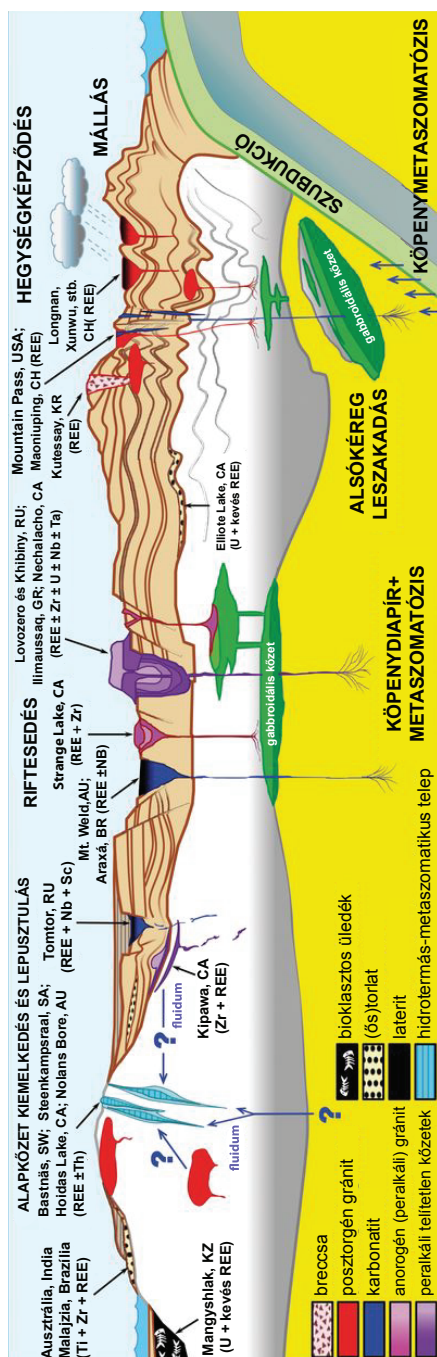
Halogenidek

A halogenidekben az egy vegyértékű anionhoz alkálifém vagy alkáli földfém kationok kapcsolódnak, amelyek mellé ritkaföldfémek is beépülhetnek.

Teleptani dúsulási lehetőségek

Az alábbi összefoglaló EVANS (1993), DILL (2010), CHAKHMOURADIAN & WALL (2012) és CHAKHMOURADIAN & ZAITSEV (2012) munkái alapján készült.

A RFF-telepek elsődlegesen magmás kőzetekhez kapcsolódnak, amelyek kivékonyodott litoszférával rendelkező kontinentális lemezen, lemezen belüli helyzetben, anorogén, extenziós környezetben keletkeznek. A kivékonyodott litoszférát az asztenoszféra felemelkedése vagy a húzásos tektonika okozza. Ezen folyamatok hatására a köpenyben dekompressziós olvadás indul meg, amely során alkáli-gazdag és szilícium-telítetlen magmák keletkeznek (karbonatit, nefelinit, fonolit). Legtöbbször riftzónákban, lemezperemeken, árokrendszerekben és vetőzónákban nagy magmás provinciákat alkotnak.



1. ábra: Különböző tektonikai helyzetekhez kötődő ritkaföldfémtelepek
 (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012)

Az extenziós környezetben keletkező, szilícium-telítetlen magmák LRFF-ben dúsultak, amely a felső köpeny rendkívül kicsi parciális olvadásának (<1%) következménye. Az említett magmák ritkaföldfém dúsulásához a magmás folyamatok (pl. kis RFF-tartalmú ásványfázisok kiválása) mellett, inkompatibilis nyomelemekben dúsult forrás (metasomatizált földköpeny), illetve ezen elemek hidrotermás fluidumok általi újra mobilizációja, továbbá több, egymással nem elegyedő (pl. karbonatit-szilikát magma), a ritkaföldfémek oldása szempontjából eltérő affinitású fluidum jelenléte is szükséges lehet. A RFF-tartalmú magmás kőzeteknek öt csoportja ismert, ezek közül a gazdaságilag legfontosabb három a karbonatitok (1), a peralkáli, telítetlen szilikát kőzetek (2) és a peralkáli gránitok, illetve a hozzájuk kapcsolódó pegmatitok (3). A további két csoport (metaluminios gránitok és pegmatitjaik (4), illetve a vas-oxid-foszfáttelepek (5) gazdasági jelentősége kicsi (1. ábra).

Karbonatit komplexumok

A karbonatit magma több, mint 50%-ban karbonátásványokból áll. A karbonatit komplexumok kapcsolódhatnak alkáli magmás kőzetekhez (ijolit, nefelinit) és ez utóbbiak is előfordulhatnak karbonatit kőzetek nélkül is. A karbonatit láva szakaszokban, legtöbbször orogén eseményekkel kapcsolatban képződik, nagy provinciákat és telérrajokat alkot. A karbonatit önálló magmás testként hidrotermás oldatból kiválva táguló hasadékokban és korábbi karbonatit vagy szilikátos kőzeteket helyettesítve fordul elő. A karbonatit-komplexum eltérő összetételű karbonátokat tartalmaz, amelyek meghatározott sorrendben törnek a felszínre. A korai fázisban C1 karbonát (sövit) keletkezik, amely főleg kalcitból áll, emellett apatitot, piroklort, magnetitet, biotitot és egirinaugitot tartalmaz. A C2 szakasz dolomitos összetételű karbonátját (beforsit) ritkaföldfémeket és radioaktív ásványokat is tartalmazó egység, az ankerites összetételű C3 karbonatit (ferrokarbonatit) követi. A sorozatot az utolsóként kiömlő, általában meddő C4 dolomitos összetételű karbonatit zárja. A karbonatitok ritkaföldfémjei főleg monacit és bastnäsit, továbbá karbocernait, ancilit és szinchizit ásványokban fordulnak elő. A karbonatithoz kötődő telepek mérete a néhány tízezer tonnától a néhány százmilliós tonnáig terjed, RFF-oxid tartalmuk 0,1–10% (BGS.AC.UK 2011). Jelentős karbonatithoz kapcsolódó RFF-bányák pl. Bayan Obo (Kína) vagy Mountain Pass (USA).

Peralkáli, telítetlen kőzetek

A RFF-tartalom alapján a peralkáli, telítetlen kőzetek nagyon fontosak, mivel ezekben a kőzettípusokban 45 fajta RFF-ásvány fordulhat elő. A komplexumokat felépítő

peralkáli, szilícium-telítetlen kőzetek a magmafejlődésnek köszönhetően nagyon változatos összetételűek. Ezek az intrúziók sokszor réteges felépítésűek, ahol a rétegeket különböző összetételű kőzetegységek alkotják. Legnagyobb mennyiségben keletkező kőzettípusok az alkáli (földpát) szienit és fonolit, amelyekben földpátpótlóként főleg nefelin jellemző, de a szodalit csoport ásványai is előfordulhatnak. Ezen kőzetek mellett kisebb mennyiségben olyan kőzetek is keletkeznek, amelyek földpátban szegények, fő ásványaik a nefelin és a vas-magnézium-szilikátok. Ezek a kőzetek a növekvő nefelintartalom sorrendjében a melteigit-ijolit-urtit kőzetsorozat tagjai. Az urtit kőzetegységhez gazdaságilag fontos apatitlepek tartozhatnak. A peralkáli, telítetlen kőzetekből álló komplexumok RFF-tartalma az apatit-csoport foszfátjaihoz kapcsolódik. További, ám sokkal ritkább, RFF-tartalmú ásványok a Zr-, Be és/vagy Ti-tartalmú szilikátok (eudialit, rinkit), a korai kristályosodású perovszkit és a piroklor-csoport ásványai. A legdifferenciáltabb magmákból gravitációs elkülönülés során loparit képződik. A peralkáli kőzetekhez kötődő telepek mérete általában kisebb, mint 100 millió tonna. RFF-oxid tartalmuk kisebb, mint 5% (BGS.AC.UK 2011). Erre a típusra példa az oroszországi Lovozero és Hibiny masszívum.

Peralkáli gránitok és pegmatitok

Eltérő alumínium-, alkália- és kalciumtartalmú gránitok átfedéssel ugyan, de különböző RFF-ásványokat tartalmaznak, jelentős HRFF-tartalommal. A többi kőzethez képest megnövekedett HRFF-tartalom a magma forrásaként szolgáló monacittartalmú kéreg megolvadásának köszönhető, amelyből (a monacit ásvány csekély olvadása miatt) a benne lévő LRFF nem kerül az olvadék fázisba. Ennek köszönhetően a peralkáli gránitok fő RFF-hordozó ásványfázisai a xenotim, fergusonit, szamarszkit, gagarinit valamint cirkóniumtartalmú szilikátok (eudialit, elpidit) és piroklor. Hidrotermásan átalakult telepek esetében további egzotikus RFF-tartalmú ásványok, (pl. fluorkarbonátok) is keletkezhetnek. A peralkáli kőzetekhez kötődő telepek mérete kisebb, mint 100 millió tonna. RFF-oxid tartalmuk 5%-nál kisebb (BGS.AC.UK 2011). Erre a típusra példa Strange Lake (Kanada).

Gránitpegmatitok

Az említett peralkáli gránitok mellett a posztkollíziós környezetben keletkező metalumíniumos gránitokhoz kapcsolódó pegmatittestekhez is kapcsolódhat RFF-ércesedés. A gránitpegmatitoknak két csoportja van, a LRFF-tartalmú, allanit-monacit pegmatit altípus, a másik a HRFF-tartalmú gadolinit pegmatit altípus.

Vas-oxid-foszfátelepek

Sokféle magmás kőzet környezetében megtalálhatók és RFF-összetételük is igen változatos. Általában vas-oxid-réz-aranytelepekben jelennek meg. Fő RFF-hordozója az apatit, amelyből későbbi újrakristályosodás során a monacit- és xenotim-csoport ásványai zárványok formájában kialakulhatnak. Nagyméretű telepeket alkothatnak (> 1 milliárd tonna), REO (rare earth oxide) értékük alacsony ($< 1\%$). Erre a típusra példa az ausztráliai Olympic Dam (BGS.AC.UK 2011).

Egyéb ritkaföldfém-dúsulások

A magmás RFF-telepek további csoportját alkotják a hidrotermás eredetű telepek. Hidrotermás telepek karbonátitokhoz, illetve peralkáli szilikát kőzetekhez kapcsolódóan fordulnak elő, RFF-tartalmuk %-os nagyságrendű. Metaszomatikus testekben (pl. szkarn), erekben, breccsás zónákban találhatók. Az ilyen telepek létrehozásáért felelős hidrotermás fluidumok forrásvidéke azonban sok esetben nem ismert, lehet egy közelben lévő, eltemetett intruzív test, vagy akár a metasztatizált földköpeny is. A fluidumok RFF-összetételéhez a forrásrégió fémtartalma mellett, útjuk során a mellékkőzetből magukba oldott fémek is hozzáadódnak.

A szobahőmérsékleten legstabilabb RFF-fluoridok nagy hőmérsékleten (hidrotermás körülmények) instabillá, a hidrotermás oldatok által könnyen mobilizálhatóvá válnak és fluorid-komplexek formájában oldatba mennek. A Pearson's szabály és a nagy hőmérsékletű hidrotermás oldatok megváltozott diektromos állandója alapján (WILLIAMS-JONES et al. 2012) nagy hőmérsékleten a nehéz RFF-fluoridok mobilisabbak, mint könnyű társaik. Nagy hőmérsékleten a fluoridokhoz hasonló viselkedés figyelhető meg a kloridok esetében is. Fontos azonban, hogy míg a klorid-komplexek oldhatósága igen nagy, addig a nagy hőmérsékleten ugyan stabil vizes komplexeket alkotó fluoridok (és karbonátok, szulfátok és foszfátok) oldhatósága igen alacsony. Ezek alapján elmondható, hogy a hidrotermás oldatok általi RFF szállításában a fluoridoknál fontosabb szerepet játszanak a klorid-komplex, és hogy nagy mennyiségű és messzire eljutó RFF-mobilizáció klorid-komplexek formájában történhet. Gazdaságilag hasznos hidrotermás telepek tehát abban az esetben jönnek létre, ha az előbbieken ismertetett összetételű oldatok hidegebb, neutralizáló hatású pH-jú közeggel reagálnak vagy fluidummal keverednek (WILLIAMS-JONES et al. 2012). A hidrotermás, metasztatikus RFF-telepek legfontosabb ásványai a monacit, bastnäsit, apatit, allanit, és LRFF-fluorkarbonátok. Ezek az ásványok gyakran Fe és Cu ásványok társaságában jelennek meg a metasztatikus telepekben (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012; CHAKHMOURADIAN & ZAITSEV 2012).

A hidrotermás telepek általában 50 millió tonnánál kisebb méretben jelentkeznek. Minőségük változó, REO-tartalmuk jellemzően 0,5–4%, alkalmanként 10% felé emelkedhet.

Példa hidrotermás telepre a Steenkampskraal (Dél-Afrika). Továbbá a legfrissebb irodalom (WILLIAMS-JONES et al. 2012) alapján a hatalmas Bayan Obo-i telepet is főként hidrotermás eredetűnek tartják. Mivel a karbonatit, ill. alkáli kőzetek hidrotermás szoros kapcsolatban állnak a hidrotermákkal, ez egyáltalán nem meglepő.

A másodlagos telepek az elsődleges telepek lepusztulásával és az üledék lerakódásával képződnek, tengeri, alluviális, vagy paleotorlatként, illetve laterites felhalmozódásokban, valamint ion-adszorpciós agyagokban található (BGS.AC.UK 2011).

Az üledékes eredetű RFF-telepek a nehézasványokhoz (ilmenit, rutil, kassziterit, U-érc, cirkon) hasonlóan torlatokban található. 1950 előtt csak az így előforduló RFF-eket tartalmazó ásványokat ismerték és termelték. Az eddig az évig kitermelt ritkaföldfémek mennyisége a mai éves termelésnek (100 ezer tonna RFF) felel meg. A torlattelepekre közösen jellemző a változatos méretű, 10–100 millió tonnás telepnagyság, de emellett a REO értéke 0,1% vagy az alatt marad (BGS.AC.UK 2011). A legfontosabb RFF-tartalmú torlatásvány a monacit és a xenotim, amelyekben főként a HRFF-k dúsulnak.

A RFF-tartalmú magmás kőzetekre ható másodlagos folyamatok, például mállás is okozhat RFF-dúsulást a kőzet málladékában. A laterites telepek mérete változatos, de a REO-ekvivalens érték 0,1–10% közötti (BGS.AC.UK 2011). Karbonatit kőzeten képződő lateritben több, mint 1 millió tonna 4–12 térfogat% koncentrációjú RFF-oxidot fedeztek fel Araxá (Brazília), Tomtor (Oroszország) és Mt. Weld (Ausztrália) területén (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012).

A trópusi, szubtrópusi területeken (pl. Madagaszkár, Laosz) a gránit intenzív mállásának következtében létrejövő ionmegkötő agyagok csak 0,3 tf% koncentrációjú RFF-oxidot tartalmaznak, azonban ezek nagy HRFF-tartalmuk és könnyű feldolgozásuk miatt szintén fontos telepeknek minősülnek (KANAZAWA & KAMITANI 2006). Bauxitokban szintén előfordulnak, a vas-gazdag bauxitok LRFF-tartalma nagy lehet (DILL 2010). Továbbá urántelegek (pl. Kanada) és bioklasztos foszforit (Kazahsztán) telepek melléktermékeként is megtalálhatók.

Bányászati, világkereskedelmi adatok

Kereslet és kínálat helyzete

A csúcstechnológia mindennapivá válásának következtében a ritkaföldfémekre való igény világszerte rohamos növekedésnek indult. Az elmúlt 10–15 évben a világ ritkaföldfém-igénye kb. 8–12%-kal nőtt évente. A ritkaföldfémekre való igény a végtermékek, a csúcstechnológiai elektronikai eszközök iránti kereslet függvénye, amely növekedését legjobban befolyásoló két tényező ezen termékek ára és az emberek jövedelme (HUMPHRIES 2012).

2010-ben a világ ritkaföldfém-igényét 136 100 tonnára teszik, amely kissé meghaladta az az évi termelést, amelyet 133 600 tonnára becsülnek. A különbséget a raktáron lévő nyersanyagokból fedezték. 2015-re a világ éves ritkaföldfém-igényét átlagosan 200 ezer tonnára jósolják, azonban vállalatonként ez az érték kissé eltér. A kínálat kb. 90%-át biztosító Kínáról szintén elmondható, hogy 2010-ről 2015-re várhatóan 130 000 tonnáról 140 000-ra nő meg a termelés, azonban erre szükség is van, mivel Kína ritkaföldfém-igénye a korábbi (2010-es) 73 000 tonnáról várhatóan 111 000 tonnára fog megnőni az ötéves intervallumban. Ezen adatok alapján a Kínán kívüli éves termelés 45 000 tonnáról 70 000 tonnára való emelkedése szükséges. Egyes könnyű ritkaföldfémek esetében (Ce, La, Pr) a megnövekedett igényt kielégítő lesz a kínálat, azonban néhány további könnyű- és főként a nehéz ritkaföldfémeknél (Dy, Tb, Nd, Eu, Er) jelentős hiányra kell számítani (HUMPHRIES 2012).

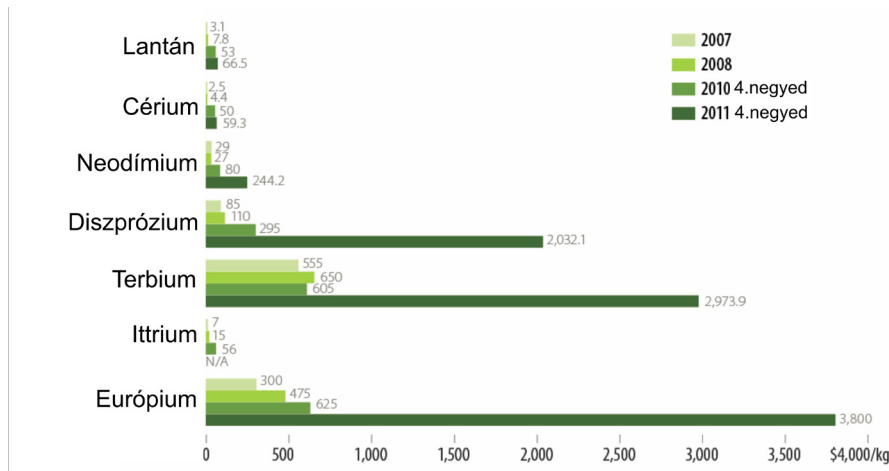
Ez a várható ritkaföldfém-hiány, illetve a 2010-ben, Kínában bevezetett új szabályozások (minimálisra csökkent exportkvóta és megnövekedett exportárak) vezettek oda, hogy ezen elemeket kritikus elemekként kezelik, amely azt jelenti, hogy jövőbeli keresletük meghaladhatja majd kínálatukat (2. táblázat). Ezért kutatásuk, további telephelyeik feltárása és termelése az Európai Unió területén is elengedhetetlen feladatnak minősül. A 2010-es kínai exportszabályozás hatására 2011-ben és 2012 első felében a RFF-ek ára jelentősen megnőtt (2. ábra). Az árak valószínűleg magasak maradnak a közeljövőben is, azonban ahogy a kínálat ellensúlyozni tudja majd a keresletet, csökkenésük várható. Ez a folyamat azonban időbe telik. Ezen túl a fejlődő területek (Kína, India, Afrika, Dél-Amerika) is növelik a RFF utáni igényt, amely az árak csökkenését lassíthatja (HUMPHRIES 2012).

RFO	Kereslet	Kínálat
CeO ₂	60–70	75–85
Nd ₂ O ₃	25–30	30–35
Eu ₂ O ₃	0,625–0,725	0,45–0,55
Tb ₄ O ₇	0,45–0,55	0,3–0,4
Dy ₂ O ₃	1,5–1,8	1,3–1,6
Y ₂ O ₃	12–14	9–11
Összes RFO	150–170	180–210

2. táblázat. Ritkaföldfém-oxidok (RFO) várható keresleti és kínálati viszonyai
2016-ban (kt/év-ben) (HATCH 2012)

A csökkenő kínálat és megnövekedett piaci árak miatt egyre inkább előtérbe kerül a ritkaföldfémek újrafeldolgozása is, amely 2010-ben csupán 1% körüli érték volt. Azonban a

ritkaföldfémek nagy részét tartalmazó eszközök hosszú élettartamú (több, mint tíz év) berendezések, így a „REEcycling”-nak is nevezett folyamat áttörése még várat magára. Azonban a csökkenő kínálat, növekvő igény és piaci árak miatti előtérbe kerülése egyértelműen megfigyelhető pl. Japán esetében, ahol használt elektronikai cikkekből 300 ezer tonna ritkaföldfém-oxidot állítottak elő (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012; HATCH 2012).

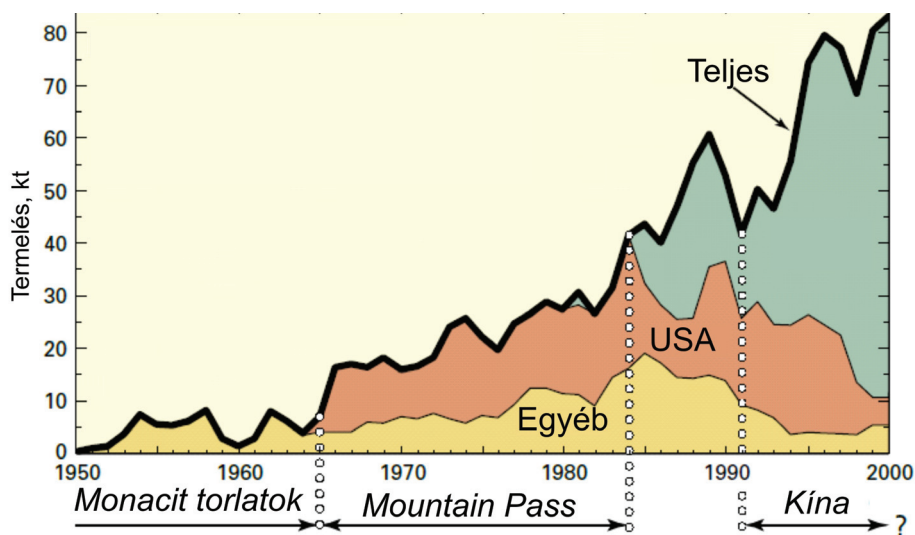


2. ábra: Ritkaföldfémárak alakulása 2007–2010 között
(US\$/kg) (HUMPHRIES 2012)

Világtermelési adatok

Az 1890-es évek előtt nem létezett hagyományos piaca a ritkaföldfémeknek. Elsőként Brazíliában, Indiában és az USA-ban történt jelentősebb RFF-termelés monacitból, azonban ekkor csak a pegmatitokhoz, granitoid és alkáli kőzetekhez kapcsolódó előfordulásokat ismerték. Az 1940–1950-es évektől a nukleáris technológia fejlődése is hozzájárult a RFF-ek kutatásához, illetve a nagy tisztaságú RFF-ek előállítása szintén keresletnövelő hatással bírt széleskörű alkalmazási lehetőségeik miatt (mágnesek, kommunikációs eszközök, lézersugár). A RFF-ek utáni igény új lelőhelyek kutatását, felfedezését és termelését eredményezte. Dél-Afrikában, Kaliforniában és Oroszországban nyíltak új bányák, ahol már a monacit mellett a bastnäsit és a loparit is előtérbe kerültek. A kaliforniai Mountain Pass karbonatitjában található RFF-telep termelése világelső (20 ezer tonna ritkaföldfém-oxid (3. ábra) volt a hatvanas-nyolcvanas években, majd a termeléssel járó környezeti problémák és a Kínával való verseny miatti rövid szünet után új, környezetbarát technológia alkalmazása mellett folytatódott a termelés. Az oroszországi bánya éves termelése 1990 körül 8 ezer tonna RFF-oxid volt,

amely szintén környezeti problémák és Kína hatása miatt a kétezres évekre a harmadára esett vissza. Jelenleg a világ RFF-termelésének 97%-a (120–130 ezer tonna RFF-oxid) Kínából származik, ennek 40–50%-a pedig egyetlen bányához, a Fe-RFF-Nb-tartalmú Bayan Obo-i telephez kapcsolható. Ezen kívül a korábban említett Mountain Pass-i bastnäsit- és orosz loparit-telepek jelentősek, ahol az ilmenit- és cirkontartalmú homok melléktermékeként további RFF-tartalmú ásványok: monacit és xenotim is előfordulnak. Azonban ezek a telepek 2002 óta csak a világtermelés 3%-át teszik ki. Az elmúlt években kb. négyszáz Kínán kívüli projekt indult RFF-kutatás céljából. A RFF-termelés világpiacon egyensúlyának visszaállítása mellett a kutatások további feladata a csúcstechnológiára épülő iparágak védelme a RFF-ek elérhetőségének politikai szabályozásától (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012; HATCH 2012).



3. ábra: Ritkaföldfémek világtermelési adatai 1950–2000 között

(PUBS.USGS.GOV 2002)

Bányászati adatok

Több lelőhely ritkaföldfém-termelés tömegének komponensenkénti megoszlását is közölték, melyek közül a 3. táblázatban (GAMBOGI & CORDIER 2012 alapján) 12 lelőhely adatait foglaltuk össze. Az ércvagyonok (komponensenkénti) tömegeloszlását, melyben a fémoxid-tartalom a valószínűségi változó, a leírások nem közölték. Egyedül az átlagos ritkaföldfém-oxid tartalomnak akadtunk nyomára 16 olyan Kínán kívüli lelőhelynél, melyből legalább tízen jelenleg nem működik bánya (WALTERS et al. 2011). A forrás cut-off-grade értékeket sem közölt. Az átlagos ritkaföldfém-tartalom 0,264–8,24 m%, csupán egy lelőhelyhez közöltek 17 m% értéket.

Ritkaföldfém komponens (a rendszámok emelkedő sorrendjében)	Mountain Pass (Ca, USA) ¹	Bayan Obo (Belső- Mongólia, Kína) ²	North Capel (Western Australia, Ausztrália) ³	North Stradbroke Island (Queensland, Ausztrália) ⁴	Green Cove Springs (FL, USA) ⁵	Nangang (Guangdong, Kína) ⁶	Eastern coast (Brazília) ⁷	Mount Weld (Ausztrália) ⁸	Lahat Perak (Malajzia) ¹	Guangdong tartomány délkeleti része (Kína) ⁹	Xunwu Jiangxi tartomány (Kína) ¹⁰	Longnan, Jiangxi tartomány (Kína) ¹⁰
A ritkaföldfém ércesedés fő ásványa	basztnezeit	basztnezeit	monacit	monacit	monacit	monacit	monacit	monacit	xenotim	xenotim	ritkaföldfém laterit	ritkaföldfém laterit
yttrium	0,10	ny	2,40	2,50	3,20	2,40	1,40	ny	61,00	59,30	8,00	65,00
lantán	33,20	23,00	23,90	21,50	17,50	23,00	24,00	26,00	1,24	1,20	43,4	1,82
cerium	49,10	50,00	46,00	45,80	43,70	42,70	47,00	51,00	3,13	3,00	2,40	0,4
praeodimium	4,34	6,20	5,00	5,30	5,00	4,10	4,50	4,00	0,5	0,6	9,00	0,7
neodimium	12,00	18,50	17,40	18,60	17,50	17,00	18,50	15,00	1,60	3,50	31,70	3,00
szamárium	0,8	0,8	2,53	3,10	4,90	3,00	3,00	1,80	1,10	2,20	3,90	2,80
europium	0,1	0,2	0,053	0,8	0,16	0,1	0,1	0,4	ny	0,2	0,5	0,10
gadolinium	0,2	0,7	1,49	1,80	6,60	2,00	1,00	1,00	3,50	5,00	3,00	6,90
terbium	ny	0,1	0,035	0,3	0,26	0,7	0,1	0,1	0,9	1,20	ny	1,30
diszprozium	ny	0,1	0,7	0,60	0,9	0,8	0,4	0,2	8,30	9,10	ny	6,70
holmium	ny	ny	0,053	0,1	0,11	0,12	ny	0,1	2,00	2,60	ny	1,60
erbium	ny	ny	0,2	0,2	ny	0,3	0,1	0,2	6,40	5,60	ny	4,90
tulium	ny	ny	ny	ny	ny	ny	ny	ny	1,10	1,30	ny	0,7
ytterbium	ny	ny	0,1	0,1	0,21	2,40	0,02	0,1	6,80	6,00	0,3	2,50
lutécium	ny	ny	ny	0,01	ny	0,14	–	ny	1,00	1,80	0,1	0,4
Összesen	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

3. táblázat. Néhány ritkaföldfém-lelőhely gazdaságilag legfontosabb ritkaföldfém ásványa és a készlet összetétele
(az összes ritkaföldfém-oxid tartalom tömegszázalékában kifejezve). ny: nyomokban.

¹JOHNSON & SISNEROS (1981), ²ZANG et al. (1982), ³FREEDFDB.COM (1980), ⁴Consolidated Rutile Ltd.,

⁵RGC Minerals (USA, Green Cove Springs, FL.), ⁶Xi (1986), ⁷KRUMHOLZ (1991), ⁸KINGSNORTH (1992),

⁹NAKAMURA (1988), GAMBONI & CORDIER (2012); ¹⁰SLIDESHARE.NET (2010)

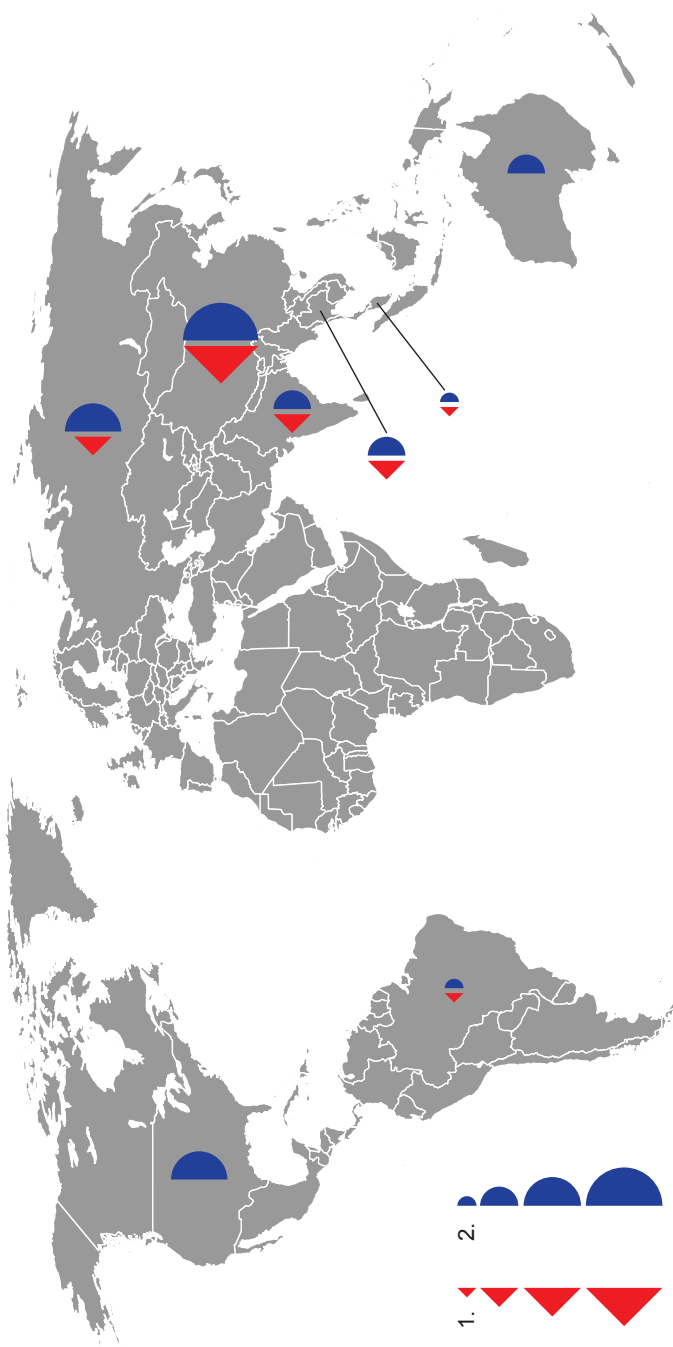
Az országokénti ritkaföldfém-oxid termelés és készletek CORDIER (2011a, 2012) és HEDRICK (2006a, 2007, 2008a, 2009, 2010a) alapján a 4. és 5. táblázatban, valamint a 4. ábrán olvashatók a 2005 és 2011 közötti időszakokra. Figyelemre méltó, hogy míg a termelés döntő többsége kínai bányákból származik (45 m%-a a belső-mongóliai (Kína) Bayan Obo bányából), addig a közölt készleteknek csak a fele. Ugyancsak fontos, hogy a jelentős készletekkel rendelkező USA és Ausztrália (5. táblázat) a tárgyalt években szüneteltette termelését. A nevezett források hangsúlyozzák a jelentős befektetéseket, a földtani kutatásba és a technológiai fejlesztésekbe egyaránt. Így a rendelkezésre álló ismert készletekben középtávon számottevő változások valószínűsíthetők pozitív és negatív irányban is.

	2005 ¹	2006 ²	2007 ³	2008 ⁴	2009 ⁵	2010 ⁶	2011 ⁷
Brazília	n.a.	n.a. (730 ³)	730 (650 ⁴)	650	650 (550 ⁶)	550	550
Kína	98000 (112000 ²)	120000 (119000 ³)	120000	120000	120000 (129000 ⁶)	130000	130000
India	2700	2700	2700	2700	2700	2700 (2800 ⁷)	3000
Malajzia	250 (750 ²)	200	200 (380 ⁴)	380	380 (350 ⁶)	350 (30 ⁷)	30
Thaiföld	2200 (- ²)	–	–	–	–	–	–
Volt Szovjetúnió	2000 (n.a. ²)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Más országok	– (400 ²)	400 (- ³)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Összesen (kerekítve)	105000 (123000 ²)	123000	124000	124000	124000 (133000 ⁶)	130000 (133000 ⁷)	130000

4. táblázat. Ritkaföldfém-oxid egyenértékben kifejezett bányászati termelés országoként a 2005-2011 időszakban (t-ban kifejezve). Zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatakor megállapított érték olvasható. n.a.: nincs adat

¹HEDRICK (2006a), ²HEDRICK (2007), ³HEDRICK (2008a), ⁴HEDRICK (2009), ⁵HEDRICK (2010a),
⁶CORDIER (2011a), ⁷CORDIER (2012)

Hasonló termelési értékeket közölt HEDRICK (2006b, 2008b, 2010b), CORDIER & HEDRICK (2010), CORDIER (2011b) és GAMBONI & CORDIER (2012), melyek rendszerezve a 6. táblázatban olvashatók. Ebből kiderül, hogy egyes országok (Brazília, Malajzia) ugyanazon évi ritkaföldfém termelését a későbbi évben, években felülvizsgálva esetleg lényegesen eltérő értékek adódtak



4. ábra. Ritkaföldfémek bányászatának és földtani készleteinek 21. századi nagyságrendje a világ különböző országaiban
1. bányászat, 2. földtani készlet (a jelek mérete ezek nagyságrendjével arányos)

Ország	2005 ¹	2006 ²	2007 ³	2008 ⁴	2009 ⁵	2010 ⁶	2011 ⁷
Ausztrália	5200	5200	5200	5200	5400	1600	1600
Brazília	n.a.	n.a.	48	48	48	48	48
India	1100	1100	1100	1100	3100	3100	3100
Kína	27000	27000	27000	27000	36000	55000	55000
Malajzia	30	30	30	30	30	30	30
Thaiföld	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
USA	13000	13000	13000	13000	13000	13000	13000
Volt Szovjetunió	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000
Más országok	22000	22000	22000	22000	22000	22000	22000
A világ összesített (kerekített) adata	88000	88000	88000	88000	99000	110000	110000

5. táblázat. Ritkaföldfém-oxid egyenértékben kifejezett készletek országonként (kt-ban kifejezve)

¹HEDRICK (2006a), ²HEDRICK (2007), ³HEDRICK (2008a), ⁴HEDRICK (2009),
⁵ HEDRICK (2010a), ⁶CORDIER (2011a), ⁷CORDIER (2012)

	Ország	2004 ¹	2005 ¹	2006 ²	2007 ³	2008 ⁴	2009 ⁵	2010 ⁶
REO-ban kifejezett termelés	Brazília	402	527	527	645	550 (460)	550 (170)	140
	India	2700	2700	2700	2700	2700	2700	2700
	Kína	98000	119000	133000	120000	125000	129000	120000
	Malajzia	800	150	430	380	380 (120)	25 (13)	400
	Összesen	102000	122000	137000	124000	129000 (128000)	132000	123000
Monacit termelés (bruttó tömeg)	Brazília	731	958	958	1173	1200	1200	1200
	India	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
	Malajzia	1683	320	894	682	700 (233)	600 (25)	30
	Összesen	7410	6280	6850	6860	6900	6800	6230

6. táblázat. Ritkaföldfém-bányászati-termelés országonként a 2004 és 2010 közötti időszakban (tonnában kifejezve). Zárójelben a tárgyévi adat következő évi felülvizsgálatakor megállapított érték olvasható. REO: ritkaföldfém-oxid ekvivalens

¹HEDRICK (2006b), ²HEDRICK (2008b), ³HEDRICK (2010b), ⁴CORDIER & HEDRICK (2010),
⁵CORDIER (2011b), ⁶GAMBOGI & CORDIER (2012)

Ugyanezen adatok (HEDRICK 2006b, 2008b, 2010b; CORDIER & HEDRICK 2010; CORDIER 2011b; GAMBOGI & CORDIER 2012) alapján a 2005 és 2010 közötti időszakra az 7. táblázatban foglaltuk össze a különböző ritkaföldfémek oxidjainak árait. A forgalomba hozott termékek 96,00–99,99 m% tisztaságúak, az egységcsomagok tömege 1 kg és 25 kg között változott. Az egyes fém-oxidok árai eltérő módon alakultak a nevezett időszakban. A közölt tömegekből valószínűsíthető, hogy a forgalomba hozott készletek egy részét kis tételekben értékesítik.

Termék (a nevezett elem oxidja)	A termék tisztasága (m%)	2005 ¹	2006 ²	2007 ³	2008 ⁴	2009 ⁵	2010 ⁶
szkandium (Sc)	99,99	6000,0	n.a.	n.a.	n.a.	2500,0	3500,0
íttrium (Y)	99,99	88,0	50,0	50,0	50,0	44,0	50,0
lantán (La)	99,99	23,0	30,0	40,0	40,0	30,0	38,0
cérium (Ce)	96,00	19,2	40,0	50,0	50,0	30,0	30,0
prazeodimium (Pr)	96,00	36,8	50,0	75,0	75,0	38,0	60,0
neodimium (Nd)	95,00	28,5	45,0	60,0	60,0	42,0	63,0
szamárium (Sm)	99,90	360,0	250,0	200,0	200,0	130,0	175,0
europium (Eu)	99,99	990,0	1000,0	1200,0	1200,0	1600,0	1400,0
gadolinium (Gd)	99,99	130,0	140,0	150,0	150,0	150,0	165,0
terbium (Tb)	99,99	535,0	800,0	850,0	850,0	900,0	1400,0
diszprózium (Dy)	99,90	120,0	150,0	160,0	160,0	170,0	310,0
holmium (Ho)	99,90	440,0	650,0	750,0	750,0	750,0	750,0
erbium (Er)	96,00	155,0	160,0	165,0	165,0	100,0	165,0
túlium (Tm)	99,90	2300,0	2500,0	2500,0	2500,0	1500,0	1500,0
ytterbium (Yb)	99,90	340,0	400,0	450,0	450,0	325,0	375,0
lutécium (Lu)	99,99	3500,0	3500,0	3500,0	3500,0	1800,0	2200,0

7. táblázat. Ritkaföldfémek oxidjainak egységárai (US\$/kg).

¹HEDRICK (2006b), ²HEDRICK (2008b), ³HEDRICK (2010b), ⁴CORDIER & HEDRICK (2010), ⁵CORDIER (2011b), ⁶GAMBOGI & CORDIER (2012)

Alkalmazás, felhasználás

Kis mennyiségben ugyan, de a körülöttünk lévő műszaki berendezések szinte mindegyikében találhatók ritkaföldfémek. A legtöbb háztartásban megtalálható színes televízió (Eu és Y a katódsugárcsőben), autó, számítógép, okostelefon, sugárhajtású repülőgép mellett a „zöld fémeknek” is nevezett elemcsoport az energiatakarékos lámpa (Eu, Y, Tb) és környezetbarát katalizátorok fontos alkotója is (8. táblázat).

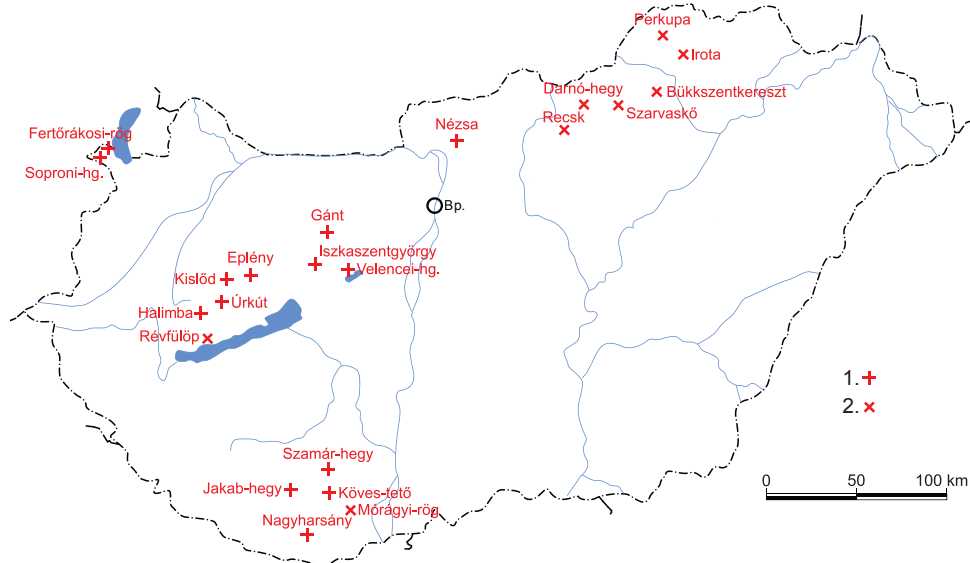
	Név	Felhasználás
Könnyű ritkaföldfémek (LRF)	Lantán	hibrid motorok, fémötvözetek
	Cérium	autó katalizátorok, olajfinomítás, fémötvözetek
	Prazeodímium	mágnese
	Neodímium	autó katalizátorok, olajfinomítás, laptopok merevlemezei, mobiltelefonok, hibrid motorok
	Szamárium	mágnese
	Európium	televíziók és monitorok vörös színe
Nehéz ritkaföldfémek (HRF)	Terbium	lumineszcens és foszforeszcens anyagok, állandó mágnese
	Diszprórium	állandó mágnese, hibrid motorok
	Erbium	lumineszcens és foszforeszcens anyagok
	Ittrium	vörös szín, fluoreszcens lámpák, kerámiák, fémötvöző anyagok
	Holmium	üveg festékek, lézerek
	Tulium	orvosi röntgen-sugaras műszerek
	Lutécium	olajfinomításhoz katalizátorok
	Itterbium	lézerek, acélötvözetek
	Gadolinium	mágnese

8. táblázat: Ritkaföldfémek felhasználási lehetőségei (HUMPHRIES 2012)

Ezen túl mágneseiben (Sm, Nd, Dy, Tb), lézer berendezésekben (Nd, Y) és kerámia-termékek, színes üvegek, zománcok, ötvözőanyagok gyártásában is használatosak (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012; HATCH 2012; DILL 2010). A nukleáris technológia elengedhetetlen fémjei, valamint az európiumot UV fényben piros színű ragyogása miatt, az Euro bankjegyek eredetiségének jelölésére is használják. Míg a természetben csoportosan fordulnak elő, specifikus tulajdonságaik miatt alkalmazásukkor, az egyes ritkaföldfémeket egymástól különválasztva használják fel (CHAKHMOURADIAN & WALL 2012).

Magyarországi bányászat, lelőhelyek, indikációk

A hazai RFF-előfordulásokkal számos publikáció foglalkozik. Már a hatvanas-hetvenes évekből vannak olyan irodalmak, melyek a mai napig helytálló adatokkal rendelkeznek. Geokémiai tulajdonságaiknak köszönhetően ezekben az irodalmakban a földtani folyamatok, tendenciák nyomon követésére, rokonsági kapcsolatok vizsgálatára használják a ritkaföldfémeket, azonban a nyert adatok nyersanyagkutatás szempontjából is jelentősek lehetnek dúsulásaikat tekintve (PANTÓ 1980). Jelenlegi ismereteink szerint a földrajzi elhelyezkedésük szerint az 5. ábrán bemutatott hazai RFF-előfordulásaink – bár nagyon változatosak – gazdaságilag nem számítanak jelentősnek. Ennek ellenére további céltudatos kutatásra érdemesek.



5. ábra. Ritkaföldfémek magyarországi előfordulásai
1. reménybeli indikációk, 2. egyéb indikációk és nyomok

A RFF-ek ismert teleptani megjelenési formáiba a magyarországi példák is jól beilleszthetők (9. táblázat). Eddigi ismereteink alapján a magyarországi RFF-előfordulásoknak három nagy genetikai csoportját különböztetjük meg: (1) magmás kőzetekhez, (2) metamorf képződményekhez és (3) üledékes kőzetekhez kapcsolódó előfordulások. A kiskú regionális, illetve kontaktmetamorfózison átesett magmás és üledékes képződményeket ugyanakkor az utóbbiaknál tárgyaljuk. A továbbiakban ezt a logikát követve ismertetjük a hazai RFF-előfordulások főbb jellemzőit és az ott található RFF-hordozó ásványfázisokat.

	Ritkaföldfém telepek típusai	Példák	Magyarország
Magmás	Hidrotermás	Bayan Obo (Kína)	nincs ismert előfordulás
	Karbonatit	Mt. Pass (USA), Weshan, Maoniuping (Kína), Mt. Weld (Ausztrália), Araxa, Catalao (Brazília)	Velencei-hegységi dolomitos karbonatit
	Peralkáli telítetlen kőzetek	Hibiny, Lovozero (Oroszország), Pocos de Caldas (Brazília)	Szamárhégyi fonolit (Mecsek) Dunaszekcsői fonolit, Budai-hegység alkáli kőzetei
	Anorogén (peralkáli) gránit	Pocos de Caldas (Brazília), Strange Lake (Kanada)	nincs ismert előfordulás
	Orogén/posztorogén/kevert forrású gránit	nem ismert gazdaságilag jelentős előfordulás	Mecseki gránit, Velencei-gránit
Üledékes	Torlat	Kerala (India), Queensland (Ausztrália), Richards Bay (Dél-Afrika)	Kainozoos homokok, homokkővek, komlói szén
	Konglomerátum	Elliot Lake (Kanada)	nincs ismert előfordulás
	Vas-oxid-foszfát telepek	Olympic Dam (Ausztrália)	Úrkúti Mangánérc
Metamorf	Regionális	nem ismert gazdaságilag jelentős előfordulás	Soproni-hegységi és fertőrákosi metamorf kőzetek
	Szkarn	nem ismert gazdaságilag jelentős előfordulás	Recski szkarn kőzetek
Másodlagos*	Ionmegkötő agyagok	Longnan, Xunwu (Kína)	Úrkúti mangánérc
	Bauxitok	nem ismert gazdaságilag jelentős előfordulás	Gánt, Iszkaszentgyörgy, Nagyharsány, Nézsa, stb.

9. táblázat: Ritkaföldfémek teleptani típusai (KANAZAWA & KAMITANI 2006 alapján) és legnagyobb előfordulásaik magyarországi analógiákkal.

* gránit/karbonatit mállási maradékából

Magmás kőzetekhez kapcsolódó RFF-előfordulások

Velencei-hegység

A variszkuszi (késő-karbon-kora-perm) korú posztkollíziós eredetű velencei-hegységi gránit köpeny- és kéreganyagok megolvadásával keletkezett, jól differenciált, homogén összetételére a kvarcdiorit-gránit összetétel jellemző (DANI 1993; DANI & BUDA 1994). Az előforduló gránit, mikrogránit, monzogranit, granodiorit, diorit és kerzantit (finomszemcsés diorit) kőzetekben és az ezekhez kapcsolódó aplitos és pegmatitos kifejlődésű testekben, a fő kőzetalkotó ásványfázisok (biotit, amfibol, káliföldpát, plagioklász, muszkovit) mellett, számos egyéb, akcesszórikus (turmalin és változatai, magnetit, rutil, gránát) és RFF-tartalmú ásvány található (NAGY 1967a, 1967b; BOLDIZSÁR 1971; DANI 1993; PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995). Nagy RFF-tartalom azoknál a kőzeteknél figyelhető meg, amelyekben sok járulékos ásvány található, mivel a ritkaföldfémeket az akcesszóriák jobban dúsítják, mint a fő kőzetalkotó ásványok.

A RFF-ek többnyire önálló járulékos ásványokat alkotnak, de jellemzők egyéb fő- és akcesszórius ásványokban is, ahová izomorf helyettesítéssel épülnek be (NAGY 1967b). Erre példa a sukorói turmalinos pegmatit, amelyben az Y izomorf elegyrészként társul a Ca-mal, így ortoklászban, biotitban, amfibolban és muszkovitban is megtalálható (NAGY 1967a), vagy ilyen a biotitba és/vagy rutilba beépülő Sc (PANTÓ 1975, 1980). A granitoid kőzetekben található palaköpenyből származó üledékes, valamint a magmás eredetű kőzetzárványok járulékos ásványai nem mutatnak nagy eltérést a befogadó granitoid kőzet akcesszórius elegyrészeihez képest (DANI 1993). A pákozdi minták esetében BOLDIZSÁR (1971) azt is kimutatta, hogy a legtöbb RFF-ásvány a legkevesebb nehézásványt tartalmazó kőzetekben található.

Sukorótól keletre a késő karbon korú gránitba éles kontaktussal települő, folyásos szövetű, barnásszürke karbonatit-telérekről számolnak be (HORVÁTH et al. 1983). A kőzetre 47–51% közötti karbonáttartalom (dolomit, vastartalmú magnezit) jellemző, emellett flogopit, savanyú plagioklász, káliföldpát és kvarc található benne. Az ásványos összetétel alapján a kőzet magnezittartalmú dolomitos karbonatit (beforsit). A kőzet valószínűleg genetikai kapcsolatban áll a Budai-hegységben található alkáli magmás kőzetekkel, melyeket részletesen a Budai-hegységről szóló részben ismertetünk. A kőzetben szinképelemzéssel és neutronaktivációs elemzéssel max. 714 ppm, min. 302 ppm, átlagosan 436 ppm a RFF-koncentrációt mutattak ki (HORVÁTH et al. 1983).

A Velencei-hegység granitoid kőzeteinek RFF-tartalmú ásványai:

Allanit: Korábban (NAGY 1967b) a Velencei-hegység egyik legjellemzőbb járulékos ritka-földfém-ásványaként írta le, azonban évekkel később már ritka előfordulásáról írnak (BOLDIZSÁR 1971; PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; BUDA & NAGY 1995). DANI & BUDA (1994) alapján a Velencei-hegység gránitjában az allanit a legfontosabb RFF-hordozó fázis. Az elsősorban Sukoró környéki természetvédelmi övezet és ettől északra eső terület biotit-dús gránitjában és pegmatitjában előforduló ásvány megjelenésére foltosság és az ásvány színénél világosabb kéregbevonat jellemző. Főleg biotittal együtt, abban zárványként vagy pikkelykötegeinek széléhez növe található. Továbbá önálló szemcsékként vagy földpáttba ágyazódva is előfordul a kvarc- és földpáttartalmú kőzetrészekben (NAGY 1967b; BOLDIZSÁR 1971). A terület kőzeteiből készült örlemények vizsgálata kimutatta, hogy az allanit a 200–500 μm -es frakcióban található leginkább (BOLDIZSÁR 1971). DANI (1993) 30–120 μm -es, részben bastnäsitté alakult ásványokról számol be, amelyek gyakran zónásak, sokszor apatit- és rutilzárványokat tartalmaznak (PANTÓ 1980; PANTÓ et al. 1988). RFF-tartalmára Y, Sc, Ce, La jellemző. A porfíros gránit allanitjának RFF-tartalma nagyobb a gránithoz képest, a Ce háromszoros, a La és Y kétszeres dúsulást mutat. A kerzantit allanitjában a Ce mennyisége tizenkétszer nagyobb, mint a gránitban (NAGY 1967b). Egy pátkai, 500 μm -es allanit ásványból Nd-t és Sm-t is kimutattak (PANTÓ, 1975, 1980). BUDA (1990) és BUDA & NAGY (1995) egy felszín alatti, Buzsák környékéről származó, üledékes eredetű kőzetzárványban sajátalakú, zöld színű, zónás apatit- és cirkonzárványt tartalmazó allanit ásványról írnak. A kristály belső része kissé inhomogén, szegélyéhez közel metamikt, tórittartalmú zóna figyelhető meg, amelyben Nd, Sm, Eu, nehéz RFF, Y gazdagodás és La, Ce kimerülés jellemző. Egy magmás eredetű kőzetzárvány peremén található allanit néhol bastnäsitté való átalakulása figyelhető meg a fluort és karbonátot tartalmazó oldatok hatására. Az így átalakult allanit Y-ban szegényedést, míg a kialakuló bastnäsit Y-ban gazdagodást mutat (DANI 1993).

Bastnäsit: Számos közlemény arról számol be, hogy a bastnäsit nem fordul elő a Velencei-hegységben (PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988). Azonban allanitból fluort és karbonátot tartalmazó hidrotermás oldatok hatására képződött másodlagos bastnäsit a Velencei-hegység granitoid kőzeteiben is gyakori (DANI 1993; DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995). A gránitban található 40–100 μm -es, inhomogén bastnäsit ásványok önállóan vagy színes elegyrészekben zárványként, esetenként szétesett földpáttban (PANTÓ 1975) fordulnak elő, bennük Ce, La, Nd, Y, Pr, Sm, Gd, (Th, U) jellemző. A gránit kőzetzárványaiban szintén allanitból átalakult bastnäsit található. A porfíros gránitban található xenomorf, inhomogén, 10–170 μm -es bastnäsit Y-tartalma kisebb mint a gránitoké (DANI 1993). DANI & BUDA

(1994) szerint kiindulási ásványa, az allanit mellett a bastnäsit szintén a legfontosabb ritka-földfém-hordozó ásványnak számít a Velencei-hegységben. BOLDIZSÁR (1971) is említést tesz bastnäsit-előfordulásról.

Xenotim: A Velencei-hegység jól differenciált gránitjához kapcsolódó, ott igen elterjedt, fontos akcesszórikus foszfátásvány főként az aplitban (PANTÓ 1975) és a monzogranit üledékes eredetű kőzetzárványaiban található, utóbbiak a monzogranit intrúzió felső, termális kontaktusához közeli részén fordulnak elő (BUDA & NAGY 1995). Általában 20–40 μm -es zárványokként találhatók a gránitok földpátjában vagy biotitjában (PANTÓ 1975; PANTÓ et al. 1988), valamint az aplitos kifejlődés cirkonjában, utóbbival összenöve, annak peremi övében is előfordul. Főként a nehéz lantanidákat dúsítja, azonban a nadapi gránitban található xenotimban Ce és La is előfordul. Legnagyobb mennyiségben Dy helyettesíti az Y-ot. Továbbá Gd, Er és Yb, illetve legkisebb mennyiségben Tb, Ho, Tm, Lu is kimutatható (PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988). Azokon a helyeken, ahol a xenotim a legnagyobb mennyiségben fordul elő, monacit is található.

Monacit: A xenotimhoz (és a mecseki előfordulásához) képest mennyisége alárendelt a Velencei-hegységben. Azonban mikroszkopikus méretben megjelenő ásványai több helyen (Nadap, Pákozd, Pátka és Sukoró) is előfordulnak (BOLDIZSÁR 1971; PANTÓ 1975; BUDA & NAGY 1995) a Velencei-hegységben. Megjelenéséről már BOLDIZSÁR (1971) is beszámolt, ő azonban keralitos monacitként írta le az ásványt. A Ca és Th sokszor tapasztalt beépülése a monacit szerkezetébe átvezethet a keralit felé (PANTÓ 1975; PANTÓ et al. 1988). A monacitot tartalmazó gránit, mikrogránit, porfiro gránit őrléményes vizsgálata alapján a monacit a 200–500 μm -es tartományban a legjellemzőbb (BOLDIZSÁR 1971). A xenotimhoz hasonlóan, a monzogranit üledékes eredetű kőzetzárványaiban, annak felső, termális kontaktusához közeli részén önállóan vagy biotitban zárványként fordul elő (BUDA & NAGY 1995). A xenomorf, sokszor földpát zárványaként (PANTÓ 1980) megjelenő ásványok Ce, La, Nd, Pr ritka-földfémeket tartalmaznak, emellett gyakori a Ce Ca-mal való helyettesítése (keralitosodás), valamint a nagy U- és Th-tartalom (PANTÓ 1975; DANI 1993). A főként xenotimot tartalmazó aplitban előfordulása ritka, azonban a nadapi kaolinites gránitban a fő RFF-tartalmú fázist alkotja (PANTÓ 1975).

Keralit: A Velencei-hegységi biotitgránitban (Pátka) főleg biotit zárványaként található, de előfordulása földpátban is ismert (PANTÓ 1975, 1980). Az elektronmikroszkopos elemzések szerint a keralit és monacit között – a Ca-, Th- és Ce-tartalomtól függően – számos átmeneti kémiai összetételű köztes tag megjelenik (PANTÓ 1975). RFF-tartalmára a Ce, La, Nd, Pr, Gd, Y jellemző, de Th is megjelenik benne.

Cirkon: A Velencei-hegységi gránitok egyik legfontosabb akcesszórius ásványa, melynek szerkezetébe az U és Th mellett RFF-ek is beépülnek (PANTÓ 1975, 1980; DANI 1993; BUDA & NAGY 1995). A Velencei-hegység kőzeteinek cirkonjaiban főleg nehéz ritkaföldfémek (Y, Dy, Er, Yb) jellemzők, de a Ce és Sc beépülése is gyakori. Legáltalánosabban beépülő elem az Y. Fokozódó Y tartalom esetén a SiO_4 helyére PO_4 épül be. A legtöbbször zónás, sajátalakú cirkon önállóan, illetve amfibolban, földpátban, kvarcban, biotitban és kloritban vagy allanitban zárványként fordul elő (PANTÓ 1975, 1980; BUDA 1990; DANI 1993; DANI & BUDA 1994).

Apatit: A Velencei-hegység gránitjában igen gyakori akcesszórius ásvány, hozzá sokszor RFF-tartalom kapcsolódik. Ez megfigyelhető az itt előforduló ittrium- és cériumtartalmú fluorapatit esetében (PANTÓ 1975, 1980; BUDA & NAGY 1995). Az apatit a velencei szürke biotitgránitban fő akcesszórius elegyrész, az aplitos kifejlődésben ritka előfordulása (PANTÓ 1975). Az apatit ásványok általában tiszták, biotittal együtt, legtöbbször abban zárványként fordulnak elő, továbbá monacitot beburkolva, vagy annak zárványaként találhatók (PANTÓ 1980). Az Y- és Ce-tartalom mellett a Velencei-hegységi apatitokban Sr és Si is előfordul (PANTÓ et al. 1988).

Tórium-és uránásványok (tórit, torianit): A Velencei-hegységből Pátka területéről írtak le Ce-, La- és Y-tartalmú torianitot, amely a gránit biotitjában titanit társaságában zárványként fordul elő (PANTÓ 1975). A velencei-hegységi 1–100 μm -es tórit és U-tartalmú tórit RFF-tartalmára nagy Y, valamint Ce, La és Nd jellemző, azonban bastnásit ásványbeli előfordulása miatt RFF-tartalma valószínűleg ebből származtatható (DANI 1993; DANI & BUDA 1994).

Eszkinit: Egy nadapi mintából írták le, összetételére a (Y, Ce, Th, Ca, Na, U)₂(Ti, Nb, Ta)₂O₆ jellemző (PANTÓ 1980).

Budai-hegység és Pilis

A Ló-hegyen (Budaörs) pozitív Th- és U-anomália mellett 10–100 ppm Sc, Y, La dúsulást mutattak ki. Azonban az említett ritkaföldfémek a Th-tól függetlenül is megjelenhetnek (WÉBER 1962). A Nagykopasz-hegyen (Nagykovácsi) kis Th-koncentráció mellett egy főleg biotitból álló, mélységi alkáli kőzet darabjában 100 ppm Sc, 10–100 ppm Y, 100 ppm La dúsulást mértek (WÉBER 1962, 1973). A kőzet, melynek összes ritkaföldfém-tartalmára 980 ppm jellemző (WÉBER 1962, 1973), feltolódáshoz kapcsolódó felvonszott pikkelyként helyezkedik el, kontakt hatásokra kialakuló ásványos összetételére a biotiton kívül a klorit, apatit, zoisit, epidot, amfibol, ensztatit, turmalin, korund, ortoklász, káliföldpát, muszkovit, kvarc jellemző (WÉBER, 1962, 1973; KONRÁD et al. 2000). A kőzetet a ritkaföldfémek anyakőzetének vélik, pontos helyzetének megtalálása célravezető lenne a ritkaföldfém kutatás szempontjából (WÉBER 1962; KONRÁD et al. 2000).

Mecsek

A Mecsekben számtalan kőzettípus megtalálható. Az egyik fontos kőzetcsaládot alkotó karbon korú granitoid kőzetek a velencei-hegységi gránithoz hasonlóan szintén kevert forrás megolvadásával jöttek létre. Fontos eltérés azonban, hogy a mecseki gránit szinkollízis eredetű és autochton anatektites gránitképződés során jött létre, így a magmás és üledékes komponensekből álló kőzet nagymértékű heterogenitással jellemezhető (PANTÓ, 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; BUDA 1990; DANI 1993; DANI & BUDA 1994). A Kismórágyon és Mórágyon megjelenő, porfíros, rendre vörös és fehér mikrokrintartalmú granodiorit mellett amfibol-pegmatit (Mórágy), amfiboltartalmú rezisztit (Erdősmecske), gránit és gránitaplit (Kismórágy), valamint biotit-amfibolit (Erdősmecske) is megjelenik. Felszín alatti kőzeteket vizsgáltak még a Nyugat-Mecsek területéről (Almásskeresztúr), ahol amfibolos biotit-kvarcmonzodiorit, a Duna-Tisza közéről Kecskemétről, ahol biotit-monzogranit és a Tiszántúlról (Battonya), ahol muszkovitos biotit-monzogranit jelenik meg (PANTÓ 1975; BUDA 1990; DANI 1993). Mórágy és Erdősmecske környékén a granitoid kőzetekben lévő amfibolit rezisztitnek határozott (DANI 1993) kőzetzárvány is található, továbbá Veménd-Feked környékén gránitaplit mellett részben gránitosodott metabázit is előfordul (DANI 1993).

A felsorolt kőzettípusok fő kőzetalkotó ásványai (kvarc, plagioklász, káliföldpát, biotit, amfibol) mellett a mecseki granitoid kőzetek akcesszória-tartalma jelentős. Legfontosabb járulékos ásványa az apatit, továbbá, titanit, cirkon, zoisit, epidot, allanit, illetve opak ásványok is előfordulnak. A gránitokban perovszkit, a metabázitban hematit, leukoxén és átalakulási termékként klorit is előfordul. Ritkaföldfémek a Velencei-hegységhez hasonlóan önálló fázisokat hoznak létre, azonban más ásványokba való beépülése is megfigyelhető (PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; BUDA 1990; DANI 1993; DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995). A mecseki gránit apatitjába és fluorapatitjába Y és Ce (DANI 1993; BUDA & NAGY 1995), a cirkonba Sc beépülése jellemző (PANTÓ 1975). A magyarországi urán kutatás kapcsán írt zárójelentésben a Mórágyi-hegység hidrotermás képződményében 100 ppm La, Sm, Gd, 30 ppm Y, 10–30 ppm Yb jellemző (KONRÁD et al. 2000).

A Mecsek másik jelentős kőzetcsaládját a kora-krétában lezajlott alkáli vulkanizmus termékei és ezek telérközetei: a fonolit, tefrit, fonotefrit, bazalt, alkáli bazalt alkotják (PANTÓ 1975, 1980). A kőzetek RFF-tartalmát kiindulási olvadékuk alkália-tartalma befolyásolja. Ezen kőzetek közül a fonolit esetében mutattak ki RFF-dúsulást, ahol az Y és a lantanidák mennyisége meghaladja a gránitokban vagy felsőkéregben jellemző koncentrációt (PANTÓ 1980). Az alkáli földpátot, amfibolt, nefelint, egrint, analcimit, nátrolitot, kalcitot tartal-

mazó fonolit a Köves-tető, Somlyó és Szamár-hegy területén található (VICZIÁN 1971). Ritkaföldfémek bázisos kőzetekben általában nem jelennek meg, mert a tengeralatti környezet akadályozza kiválásukat (PANTÓ 1980).

A Máza-völgyfő breccsában elszárazt analcim-fonolit darabjait is tartalmazó hasadékitöltésében uralkodóan kalcitból álló kőzetet (karbonatitot) azonosítottak. Létrejöttét hidrotermás tevékenységnek tulajdonítják, benne Ce-tartalom jellemző (VICZIÁN 1971).

A mecseki granitoid kőzetek RFF-ásványai:

Allanit: A szinkollíziós eredetű granitoidokban és kőzetzárványaikban, valamint a gránitosodott metabázitokban a ritka előfordulása, könnyű ritkaföldfémekben gazdagodott allanit jellemző (PANTÓ 1975; BUDA 1990; BUDA & NAGY 1995). A granitoidokban 30–650 μm -es, míg a kőzetzárványokban 10–200 μm -es ásványra sajátalakú, nagy zömök, prizmás vagy xenomorf szemcsés megjelenés jellemző (DANI 1993). A gyakran zónás ásványt Ce-dús mag és La-t és nehéz ritkaföldfémeket tartalmazó vagy ritkaföldfémekben kimerült, már epidot összetételű szegély jellemzi (DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995). A sokszor inhomogén ásvány karbonátos oldatok hatására szintén inhomogén bastnäsitté (DANI 1993; DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995) alakul, továbbá tórittá, illetve agyagásványokká való átalakulás is jellemző (BUDA & NAGY 1995). Az allanitban a Ce, La, Nd mellett Gd, Th tartalom is előfordul (PANTÓ 1975, 1980). Erdősmecske és Kismórágy területéről hidrotermás hatásra kialakult, aprószemű, hintett, fészkes megjelenésű másodlagos allanitot írtak le, amely a földpát szétesése miatt, abból jöhetett létre (PANTÓ 1980).

Bastnäsit: A mecseki granitoid kőzetek leggyakoribb RFF-ásványa, -előfordulása földpáthoz kötött (PANTÓ 1975, 1980). A gránitos összetételtől távolabb álló kőzetekben jellemzőbb, mivel migmatitosodás (részleges újraolvadás a gyökérrégióban) során jön létre, a monacitot helyettesíti, együtt csak a homogénebb aplitban fordulnak elő (PANTÓ 1980). Elsődleges és másodlagos, allanitból karbonátos oldatok hatására képződött változata is ismert (DANI 1993; BUDA & NAGY 1995). A granitoid kőzetekben 10–200 μm -es xenomorf szemcsék önállóan vagy biotit zárványaként fordulnak elő, a kisebb, másodlagos 10 μm körüli bastnäsittük az elsődleges bastnäsitben zárványként találhatók. Gyakran erekben jelenik meg, RFF-tartalma földpátból származik. A könnyű ritkaföldfémeket, elsősorban az Y, Ce, Nd, La és Er, Pr (PANTÓ 1975, 1980) elemeket dúsítja.

Monacit: A mecseki kőzetekben nagyon elterjedt akcesszórius ásvány (PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; BUDA & NAGY 1995). Elsődleges 1–100 μm méretű, léc alakú vagy xenomorf változata főleg Erdősmecske környékén a vörös mikroklines biotitos granodiorit-

ban fordul elő, mivel megjelenése biotit-hoz kötött. A biotit bontottabb részein vagy az ásvány szélén jelenik meg apatit, rutil és kalcit társaságában. A granitoid kőzetek kőzetzárványai is tartalmaznak xenomorf, 40–150 µm-es monacit szemcséket, amelyek önállóan vagy kvarcban zárványként jelennek meg. Bennük torianit fordulhat elő zárványaként. RFF-tartalmukra a Ce, La, Nd, Pr, Sm, Pm és Y jellemző. Th és U is előfordul bennük (PANTÓ 1975, 1980; DANI 1993). A vörös mikroklines biotitos granodiorit kalcitereiben másodlagos, csillag alakú monacit képződik a karbonátos fluidumok mobilizáló hatására, amelyek a földpátban lévő, rejtett RFF-tartalmat szabadítják fel. A CaCO₃ jelenléte miatt kis távolságon belül másodlagos monacit csapódik ki (PANTÓ 1980; PANTÓ et al. 1988; DANI 1993; DANI & BUDA 1994).

Keralit: Th és Ca monacitba való beépülésével jön létre. A Mecsekben jellemző járulékos ásvány, mely a mórágnyi biotitgránitban, leginkább az aprószemű gránitaplitban fordul elő. RFF-tartalmára a Ce, La, Nd, Gd, Y jellemző (PANTÓ 1975, 1980).

Cirkon: A mecseki granitoid kőzetek egyik fontos járulékos ásványa (PANTÓ 1975, 1980; DANI 1993; BUDA & NAGY 1995). A legtöbbször sajátalakú, 10–20 µm-es szemcsék amfibolban, földpátban, kvarcban zárványként vagy önállóan fordulnak elő (PANTÓ 1980; DANI 1993; DANI & BUDA 1994). Gyakran megfigyelhető zónásság, sokszor több maggal, melyet a beépülő Ca, nehéz ritkaföldfémek és ittrium okoznak. A velencei-hegységi cirkonokhoz képest nehéz RFF-dúsulás (Dy, Er, Yb) mutatkozik, a megnövekedett Y-tartalom viszont kevésbé jellemző (PANTÓ 1980; PANTÓ et al. 1988; DANI 1993; BUDA & NAGY 1995).

Apatit: A legtöbb esetben fluortartalmú apatit (fluorapatit) a mecseki granitoidok egyik leggyakoribb járulékos ásványa, amely granodioritban, gránitban, gránitaplitban és amfibolitban egyaránt előfordul (PANTÓ 1975, 1980; PANTÓ et al. 1988; DANI 1993; DANI & BUDA 1994; BUDA & NAGY 1995). A sajátalakú, szinte minden esetben zónás apatit sötét színe széntartalmú üledékes eredetre utal (DANI 1993; DANI & BUDA 1994). Önállóan biotit és/vagy monacit zárványaként fordul elő. Viszonylag tiszta, cirkon társaságában Ce és Y lehet benne, azonban jelentősebb Ce- és Y-tartalom csak a gránitaplit apatitjában jellemző (PANTÓ 1980; PANTÓ et al. 1988). A zónás apatitok esetében RFF-ek inkább a magba épülnek be, azonban a külső zónákban is előfordulhatnak (BUDA & NAGY 1995).

Tórium- és uránásványok (tórit, torianit, huttonit, cerianit): A Mecsekben az 1–5 µm-es torianit a granitoid kőzetek kőzetzárványaiban monacit zárványaként fordul elő. Tórit és urántartalmú tórit a granitoid kőzetekben és gránitosodott metabázitokban fordulnak elő. A vörös mikroklintartalmú granitoidokban lévő inhomogén, xenomorf szemcsék önállóan vagy apatitban találhatók, ritkaföldfém-tartalmukra Y és Ce jellemző. Huttonit az erdős-mecseki és kismórágnyi fehér mikroklintartalmú granitoid kőzetben fordul elő, mérete 1–100 µm és al-

lanitban, cirkonban, apatitban, bastnäsitben vagy önállóan található, ritkaföldfém-tartalmára Ce és Nd jellemző (DANI 1993).

Cerianit: A kismórági granitoidban jellemző, benne Ce, La, Nd tartalommal (PANTÓ 1975).

Zirkelit: A perovszkit-csoportba tartozó zirkelit – $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Fe}) \times (\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Th})_3\text{O}_7$ – az erdősmecskei vörös porfiroblasztos mikroklines biotitos granitoid kőzetben található, benne Y, Ce és nehéz ritkaföldfémek lehetnek (PANTÓ 1975).

A mecseki alkáli magmás kőzetek RFF-tartalmú ásványai

(PANTÓ 1975; DITRÓI-PUSKÁS et al. 2000):

Eudialit: Fonolitban található, benne az alapanyag ásványai (földpátok, földpátpótlók) zárványként megtalálhatók, amely késői kristályosodására utal.

Loparit: Fonolitban található, benne a Ce mellett a Nb-tartalom jellemző.

Eszkinit: Fonolitban található, benne Ce, La, Nd, Gd, Y elemek jellemzők.

Rinkit: Fonolitban található, benne Ce, La, Nd, Gd jellemző.

Cirkon: Ófalu-Bátaapáti környéki trachitban apró szemcsehalmazok, alakatlan szemcsék, vázkristályok és rezorbeált szemcsék formájában jelenik meg. RFF-tartalmáról nem írnak a szerzők.

Bastnäsit: Ófalu-Bátaapáti környéki fonolitban található, bontott szemcsék határán jellemző, benne Ce, La, Nd, Gd elemek fordulnak elő.

Monacit-keralit: Fonolitban és az Ófalu-Bátaapáti környékén található trachitban fordul elő. A fonolitban lévőre Ce, La, Nd, Pr tartalom jellemző. A trachitban található sajátalakú monacit szemcsék 20–60 μm -esek, bennük Ce, La, Nd, Gd található.

Dunaszekcsői fonolit

A trachitos porfirós szövetű fonolit fő kőzetalkotó ásványai a szanidin, nefelin, analcim, riebeckit és zeolitok mellett jelentős mennyiségű, ritkaföldfém-tartalmú, zárványokkal zsúfolt eudialitot is tartalmaz, valamint loparit-jellegű ásványt is leírtak. A fonolit ittrium-tartalmának kismértékű (100 ppm) dúsulását ritkaföldfém-karbonátokhoz kötik (DITRÓI-PUSKÁS et al. 1999).

Villányi-hegység

A Villányi-hegység északi előterében riolitot és mikrogránitot átszövő, szulfidércet tartalmazó hidrotermás erekben, telérekben 1300–2000 ppm összes RFF-tartalmat mértek (KONRÁD et al. 2000).

Parád-Recsk

A Parád-Recsk környékén előforduló paleogén andezitek és a hozzájuk kapcsolódó szkarnos kifejlődésű kőzetek vizsgálata során már az 1970-es évek elején, többek között röntgendiffrakciós, nedveskémiai és mikroszondás elemzésekkel akkor jelentős mennyiségnek számító RFF-tartalmat mutattak ki (CSILLAG 1973). A ritkaföldfémektől elválasztott szkandium legnagyobb mennyiségben (átlagban 92 ppm, mért maximum: 600 ppm) a szubvulkáni andezitekben, elsősorban a biotitban található. Üledékes és átalakult képződményekben kis mennyiségben fordul elő (átlagosan 10–20 ppm, max.: 60–80 ppm). Szintén a szubvulkáni andezitekben átlagon aluli Y és La, átlagos Nd és Sm, illetve átlagon felüli (5–10×-es dúsulás) Ce, Pr, Gd jellemző. A szerző sajnos pontosabb koncentrációértéket nem közöl ezekre az elemekre, ahogy a területen található üledékes kőzetek esetében is az „általában megfelelő” kifejezésnél sem árul el többet. A gránátos, epidotos szkarnokban az eddigiekhez képest 3–5×-ös dúsulásról ír, illetve kiemeli a Ce és La mennyiségének túlsúlyát, amely rendre 300–400 ppm, illetve 200–300 ppm (CSILLAG 1973). Mikroszondás vizsgálatok során kimutatott RFF-tartalmú ásványok: allanit, apatit, perovszkit, monacit.

Allanit: A területen található szkarnos kőzetek legjelentősebb RFF-tartalmú ásványa. Kétféle megjelenése ismert. A gránátos-piroxénos exoszkarnok és az epidotos exo- és endoszkarnokban a szingenetikus szkarnos kiválású allanitszemcsék a 100–500 µm-es epidotokban 40–50 µm-es elkülönült mezőkben zárványok formájában vagy az epidotszemcsék szélén találhatók. Utóbbi esetben Ce dominál (kb. 20%). A Ce mellett La, Nd, Pr, Eu is előfordul. Az epidotot az ércesedés során a pirit kiszoríthatja, azonban az allanitmezők zárványként a piritbe is átöröklődnek.

Az allanit másik típusa hidrotermás képződésű. Xenomorf szemcséi a kalkopirités-pirités szkarnos ércben található ereken kivált kvarckristályok között fordulnak elő. Az ebbe a típusba tartozó allanitok esetében a La és Ce inhomogén eloszlása jellemző, általában La túlsúllyal (13%). A La dominanciájának oka, hogy a hőmérséklet csökkenésével a meglévő Ce La-nal helyettesítődik. Hidrotermás képződésű allanitból más ritkaföldfémeket nem mutattak ki.

Apatit: A piroxénos, amfibolos exoszkarnban, a flogopitos endoszkarnban, illetve a metasztatikus pirités ércekben a legjellemzőbb. Piritben zárványként vagy önállóan fordul elő. A kőzetek Y-tartalmáért leginkább az apatit felelős.

Titanit: Szkarnos kőzetekben, foltokban koncentrálódva található. A titanitból a kalcium mellett sokszor Sm (0,5%) is kimutatható.

Perovszkit: A cériumtartalmú perovszkit a szilíciumhiányos andraditos exoszkarnokban

található barna, másodlagos vas-mangán-titán tartalmú fázisokban mikrométeres méretű zárványokként fordulnak elő.

Monacit: Metaszomatikus pirites ércekben apatit, rutil mellett található, benne csökkenő mennyiségben La, Ce, Nd, Gd és Pr található.

Rudabányai-hegységi riolit

A kéreg részleges megolvadásával keletkezett, a Telekesoldali Komplexumban található középső-jura riolitban a fő kőzetalkotó ásványok (kvarc, albitosodott szanidin, baueritesedett, kloritosodott biotit) mellett ritkaföldfém-tartalmú járulékos elegyrészek találhatók. A ritkaföldfém-dúsulás elsősorban fluorapatit-hoz és cirkonhoz társítható, emellett néhány monacit és xenotim van még a kőzetben. A lényeges mennyiségben fluorapatitot tartalmazó mintában a könnyű ritkaföldfémek három-négyszeres, míg a nehéz ritkaföldfémek és az Y tízszeres dúsulást mutatnak a többi mintához képest. Számokban kifejezve azonban csak az Y koncentrációja lehet feltűnő, amely a jelentős fluorapatitot és cirkont tartalmazó mintában 600 ppm (MÁTHÉ & SZAKMÁNY 1990).

Szarvaskő és Darnó-hegy környéki bázisos magmatitok

Szarvaskő környékén jura korú ultrabázisos és bázisos kőzetek: wehrlit, gabbró, gabbrópegmatit, mikrogabbró, bazalt, a Darnó-hegyen pedig hasonló típusú, triász és jura korú kőzetek fordulnak elő. A bázisos kőzetek mellett kevés plagiogranit és kvarcdiorit is megtalálható (PANTÓ 1980). Az egyik leggyakrabban előforduló akcesszória a cirkon. A 10–70 µm-es szemcsék a wehrlit és a darnó-hegyi metabazalt kivételével mindegyik kőzetben megtalálhatók, legtöbbször Y-tartalmú, valamint nyomokban Gd és Dy is előfordulhat benne. További kimutatott Zr-tartalmú fázis a zirkelit, amelyben Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Er, Pr fordul elő. A legsavanyúbb kőzetekben a xenotim és az apatit jellemző, mindkét ásvány a nehéz ritkaföldfémeket (Dy, Er, Yb, Gd, nyomokban Nd, Sm) és az Y-t dúsítja. A szarvaskői Forgalmibánya plagiogranitjának repedéseiben kamphaugit-(Y) mm alatti gömbös halmazait mutatták ki FEHÉR et al. (2003), melyet az akcesszórius RFF-tartalmú kőzetalkotókból származtatnak. A kelet-bükki bázisos kőzetek közül a középső-késő-triász korú metabazaltban allanit is előfordul, melyre a Ce, La és Nd jellemző (PANTÓ 1980). A Szarvaskő környéki bázisos-ultrabázisos metamagmatitokban epidottal, klinozoisittal együtt mutatták ki (SZENTPÉTERY 1937). A tardosi kőfejtő metabazaltjában 1–4 mm-es xenomorf szemcsék, illetve 2 mm-t elérő hollófeke, prizmás kristályok formájában is előkerült. Egyik kőzet esetében sem éri el egyik RFF koncentrációja sem a 100 ppm-et (PANTÓ 1980).

Bükkszentkereszt környéki triász savanyú vulkanitok

Bükkszentkereszt környékén középső-késő-triász korú SiO_2 -dús metasomatizált, metamorfizált porfíros kvarcot tartalmazó savanyú tufában (Bagolyhegyi Metariolit) éles határral rendelkező, mikrobrecsás mangános-foszfátos (P_2O_5 -tartalom: 15–30%) testeket találtak (WÉBER 1973; SZABÓ 1978; KONRÁD et al. 2000). A foszforit testeket mangán-oxidos és kovás bevonatok kísérik (SZABÓ 1978), benne mikrokristályos karbonát-, mangán- és hidroxilapatit, továbbá alárendelten tús apatit fordul elő (SZABÓ 1978; KONRÁD et al. 2000). Egyes mintákban cirkon- és xenotimszemcséket is azonosítottak (SZABÓ 1978). A foszforitestben a ritkaföldfém-tartalom WÉBER (1973) alapján 100–1000 ppm közötti, míg az újabb irodalom szerint 10–100 ppm a jellemző (KONRÁD et al. 2000).

Metamorf képződményekhez kapcsolódó ritkaföldfém-előfordulások

Soproni és fertőrákosi metamorfitok

A Soproni-hegységben elsősorban különböző ásványos összetételű (kvarc-kianit-muszkovitpala, andaluzitos, sillimanitos muszkovit-biotitpala, gránátos kvarclencsés muszkovitpala és kvarc-muszkovit-kloritpala) csillámpalák és ortogneiszek fordulnak elő, ezen kívül kvarcitok (kianitos-muszkovitos kvarcitlencsék) és leukofillitek is jellemzők (FAZEKAS et al. 1971, 1975; NAGY & ÁRKAI 1999; KONRÁD et al. 2000; NAGY et al. 2002). A Fertőrákosi-palasziget területén szintén csillámpalák (kvarc-muszkovit-biotitpala, amfibolitpala, fillites, földpátos csillámpala) és gneiszek (albit-mikroclin gneisz, kloritos gneisz) fordulnak elő, de kőszenes-grafitos pala közbetelepülések, pegmatoid-testek és a gneiszekben márvány- és kalcitlencsék is találhatók (KUBOVICS et al. 1980; VINCZE et al. 1996).

A kőzetekben kimutatott RFF-tartalmú ásványok a monacit, florencit-(Ce), fluorapatit, rabdofán és xenotim (FAZEKAS et al. 1975; KUBOVICS ET AL. 1980; VINCZE et al. 1996; NAGY & ÁRKAI 1999; KONRÁD et al. 2000; NAGY et al. 2002). A RFF-indikációk 90%-a a csillámpalákhoz kötődik. Elemforrásként a magmás, üledékes (oxidos dúsulások), esetleg őstorlat is elképzelhető (FAZEKAS et al. 1971), azonban KONRÁD et al. (2000) a jellegzetes torlatásványok hiánya miatt ezt a képződést nem tartják valószínűnek. Ásványaik kialakulásáért a hercíniai, de még inkább az alpi metamorfózisok felelősek. Az alpi orogenezis alatti tektonikai mozgások (retrográd metamorfózis és tektonitek keletkezése) során a hidrotermás, metasztatikus folyamatok hatására elemmobilizáció zajlott le, amely a ritkaföldfémekre is hatott. Erre utalhat a florencit OH-tartalma is (FAZEKAS et al. 1971).

A metamorfózis alatt több ércesedési fázis zajlott le. Elsőként egy ritkaföldfém-mentes pirrhotinos, arzenopirités szulfidércesedés, majd egy ritkaföldfémeket, U-Th-ot, piritet, gél-piritet, markazitot, pirrhotint, arzenopiritet, kalkopiritet, Ti-Fe ércásványokat tartalmazó ércesedés jött létre. Ezt az utolsó alacsonyabb hőmérsékletű érces fázist alacsony hőmérsékletű (valószínűleg Na-metaszomatózissal kapcsolatos) hidrotermás folyamat hozta létre (VINCZE et al. 1996; KONRÁD et al. 2000). A soproni-hegységi Füzes-árok, Ház-hegy-árok és Ferencforrás területén található kristályos palák jelentős RFF-dúsulást mutatnak. A csillámpalákba települt kianitos-muszkovitos kvarcitlencsékben és a gránátos kvarclencsés muszkovitpalákban az átlagos össz. RFF-tartalom rendre 8200 (ebből 1900 ppm Ce) és 8600 ppm, ezen belül a Füzes-árokból származó felszíni törmelékes mintákban 1,8% összes ritkaföldfém és ebből 6500 ppm Ce-t tartalmat mértek ($1\% = 10^4$ ppm). A kőzetek görgetegeiben néhány százalékos, egy görgeteg esetében pedig 10%-os ritkaföldfém tartalmat(!) is mértek (KONRÁD et al. 2000). A RFF-ásványok finom szemcseméretűek (1–100 μm) (VINCZE et al. 1996; KONRÁD et al. 2000).

A Kőszegi-hegységben előforduló kloritpala 100 ppm-es mennyiségben tartalmaz Sc, Y, La, Yb ritkaföldfémeket (KONRÁD et al. 2000).

A soproni és fertőrákosi metamorfitok RFF-tartalmú ásványai:

Apatit: Minden kőzettípusban megtalálható. Legtöbbször fluortartalmú (fluorapatit). Önállóan, vagy bármelyik más ásványban (pl. ortoklász, markazit) zárványként is előfordulhat. A Fertőrákosi-palasziget kőzeteiben fő kőzetalkotóként van jelen, KUBOVICS ET AL. (1980) minden kőzetnévben szerepelteti (pl. apatitos albitgneisz, csillámpala). Az RFF-tartalom nagy része az apatithoz kötődik, legtöbbször ittrium épül be a szerkezetébe, ilyenkor Ce, Nd, Er, Dy, Gd, Yb is jellemző. Továbbá az apatitban U, Th vagy mellette cirkon és/vagy U-tartalmú ásvány, uraninit jellemző (KUBOVICS et al. 1980).

Monacit: Leginkább a csillámpalákban fordul elő, de a többi kőzettípusban is megtalálható, ortogneiszekben és leukofillitekben ritka (NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002). A csillámpalákban a hercíniai metamorfózis során is képződött, új generációja az alpi metamorfózis során jött létre. A 10–100 μm -es xenomorf szemcsék biotitban, apatitban vagy florencitben zárványként vagy a sajátalakú szemcsék önállóan biotit, leuchtenbergit zárványt tartalmazva találhatók. Cirkonnal vagy florencittel együtt is előfordulhat, utóbbi esetben ritkaföldfémekben gazdag monacit jellemző. Hidrotermás körülmények között nem stabil, savanyú közegben allanit keletkezik belőle. A Soproni-hegységben rabdofánná alakul (FAZEKAS et al. 1971, 1975; NAGY & ÁRKAI, 1999; NAGY et al. 2002).

Ortogneiszben relik, magmás monacit található az alpi metamorfózis alatt képződött monacit mellett (NAGY et al. 2002). Ritkaföldfém-tartalmára főként Ce jellemző, de La, Pr, Nd és Sm, valamint jelentéktelen mennyiségben Gd, Yb, Y is található (FAZEKAS et al. 1975).

Florencit: Leuchtenbergit-tartalmú leukofillitekben, kianitos kvarcitokban és csillámpalákban jellemző, utóbbiak közül a kloritpalákban nem jellemző (FAZEKAS et al. 1975; NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002). Alpi metamorfózis során jött létre. Sajátalakú, mikroszkópikus méretű szemcséi RFF-tartalmú hidrotermás fluidumból apatitra vagy monacitra rá nőve kristályosodnak, továbbá florenciten monacitkéreg is előfordulhat. Benne klinoklor (leuchtenbergit), apatit, muszkovit zárványok találhatók (FAZEKAS et al. 1971; NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002). FAZEKAS et al. (1971) 0,1–3 mm, illetve kevés 5–8 mm-es szemcsét azonosított, amelyek szabálytalan szemcsés halmazokat alkotva vagy rombusz, olykor nyúlt, dárda alakú kristályok, ritkán romboéderek formájában jelennek meg. A zónás szerkezetű florencitben, a zónásság mentén tórit, monacit, leuchtenbergit kiválások találhatók (FAZEKAS et al. 1971). RFF-tartalmára a Ce és La jellemző, Y és nehéz ritkaföldfémek jelentéktelen mennyiségben találhatók benne, azonban Pr és Nd és Th, Ca, Sr beépülhet (FAZEKAS et al. 1971; NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002). A benne előforduló monacitzárványok könnyű ritkaföldfémekben kimerültek, azonban a nehéz ritkaföldfémekben dúsulást mutatnak.

Rabdofán: Főleg a Soproni-hegység csillámpaláiban és ortogneiszeiben található (NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002). Apatittal vagy monacittal együtt RFF-tartalmú oldatokból vagy az oldatok és a monacit reakciója során monacitból in situ képződik. Apatithoz vagy monacithoz tapadva finomszemcsés aggregátumokat formál. Y és Ce-tartalom jellemző, amely a vele együtt képződő monacit Y és Ce-tartalmánál nagyobb (NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002).

Xenotim: A Soproni-hegységben gyakori, főleg a klorit-tartalmú csillámpalákban jellemző (NAGY & ÁRKAI 1999; NAGY et al. 2002).

Egyéb: KUBOVICS et al. (1980) nagy ittrium-tartalmú szemcsében, Y mellett Ce, Nd, Er, Dy, Gd, Yb tartalmat is kimutattak, a szemcsét ittrofluoritnak vagy -karbonátnak gondolják.

Mecsek

A Mecsek környékén található, eltakart ópaleozoos metamorf kőzetekben, nagyobb koncentrációban szkandium, ittrium, lantán, itterbium fordulnak elő, amelyek mennyisége gyakran a 100 ppm-es mennyiséget is eléri (KONRÁD et al. 2000).

Üledékes kőzetekhez kötődő ritkaföldfém-előfordulások

Úrkúti és eplényi mangánérctelepek

Ritkaföldfém-előfordulás szempontjából jelentős toarci korú (kora-jura végi) mangánérctelep Úrkúton, illetve az Úrkút melletti Csárda-hegyen és Eplényben található. Ezek közül a legfrissebb irodalom (POLGÁRI et al. 2000) a legjelentősebb RFF-előfordulásnak az úrkúti telepet említi, ezért ennek felépítést részletesebben mutatjuk be, mint a további telepek szerkezetét.

Az úrkúti mangánérctelep ritkaföldfém-előfordulásának főbb jellemzői:

Az úrkúti mangánérc-előfordulás eredeti mérete 10 km²-t meghaladó volt. A mangánérccek elsődleges (karbonátos főtelep, I. telep) kialakulása a kora-jurában kezdődött meg. A zöldesszürke, piritgumós, tűzköves mészkőből, radioláriás agyagból (agyagmárgából) álló folyamatos rétegsorokban fokozatosan jelentek meg a szürke-zöldesszürke, mangánkarbonátos sávok, amelyekből a zöld, szürke finomsávós karbonátos mangánérc keletkezett. Ezt követően kialakult a barna és fekete, finomsávós és a barna, zöld, szürke durvasávós mangánérc, így a karbonátos főtelep egyre nagyobb területre terjedt ki (GRASSELLY & PANTÓ 1988; POLGÁRI et al. 2000). Az előfordulás központi részétől a telep szélső zónái felé haladva a főtelep egyre vékonyabbá és hiányosabbá válik, alsó részei ki is maradnak. A főtelep teljes vastagsága 10–12 m (POLGÁRI et al. 2000). A II. telep a főtelepre 8–15 m vastagságban települő sötét-szürke, fekete, radioláriás agyagmárga felső részében található, szürke, mangánkarbonátos ércsávok formájában jelenik meg. A mangánérces telepcsoport zárótagja a 0,2–0,3 m vastag, barna tűzkőpad, amely legnagyobb elterjedését Úrkút környékén éri el.

A fedő rétegsorok lepusztulásának következményeként a felszínközelsége miatt karbonátos telepek oxidációja a pirit bomlása által okozott kénsavas környezetben zajlott. Az oxidáció során a mésztartalmú kőzetek elagyagosodtak, másodlagos oxidos mangánban dúsabb érc alakult ki (GRASSELLY & PANTÓ 1988; POLGÁRI et al. 2000). Az így létrejött telepek szintén lepusztultak, áthalmazódtak, és fekvő kőzettörmelékekkel keveredtek. Áthalmazódás során a cirkuláló oldatok a mangánt magukba oldották, amely redukív környezetben, másodlagos karbonátok formájában újra kicsapódott. Az így létrejött mangánkarbonát lencsék formájában a szürke, pirités agyagban szabálytalanul helyezkedik el, felszínhez közeli részük oxidálódott és réteges szerkezetű oxidos ércé alakult (POLGÁRI et al. 2000).

A karbonátos telepek fő mangánásványa a rodokrozit, emellett mangántartalmú kalcit és akcesszóriák (goethit, kalcit, dolomit, sziderit, szeladonit, montmorillonit, illit, pirit) is elő-

fordulnak. Az oxidos telepekben kriptomelán, manganit és piroluzit a jellemző Mn-ásványok (GRASSELLY & PANTÓ 1988).

Az eredeti mangánkarbonátos telepek és az oxidáció során létrejövő mangánoxidos telepek határa nem éles, köztük átmeneti zóna is megfigyelhető, ahol a fő mangánásványok a manganit, piroluzit és kriptomelán (GRASSELLY & PANTÓ 1988). A karbonátos és oxidos mangánércек határán a mangánoxid réteges és gumós formában jelenik meg (GRASSELLY & PANTÓ 1988), továbbá a fehér színű, nagy P-tartalmú, finomszemcsés (2–5 μm) foszforit sávok is itt találhatók (POLGÁRI et al. 2000).

A karbonátos és oxidos mangánércек ritkaföldfém-tartalmának kapcsán már az 1970-es években leírták, hogy a karbonátos mangánérc telepekből ritkaföldfém nem, vagy csak nagy költségekkel termelhető a karbonátos ércek termelése és feldolgozása során (PÁLFY & KOVÁCS 1970). A Mecseki Ércbányászati Vállalat munkatársai által nedveskéimiai úton történtek RFF-elemzések, amelyek során a karbonátos mangánércekben 400–645 ppm, míg az oxidos mangánércekben ennek szinte duplája, 500–1600 ppm összes ritkaföldfém-koncentrációt határoztak meg (az elemzések eredeti forrásáról POLGÁRI et al. 2000 szerint nincs információ). Ezek az értékek jó összhangban vannak GRASSELLY & PANTÓ (1988) eredményeivel is, akik az oxidos mangánérc agyagos fázisaiból kétszer akkora ritkaföldfém-koncentrációt írtak le, mint a karbonátos mangánérc agyagos mintáiból. Ezek alapján elmondható, hogy a ritkaföldfémek koncentrációját az oxidációs környezet segíti (GRASSELLY & PANTÓ 1988; POLGÁRI et al. 2000). PÁLFY & KOVÁCS (1970) az oxidos mangánérctelepekre 0,1%-os (1000 ppm) maximumot állapított meg. A főtelep oxidos ércéből származó egyik minta esetében 57 ppm-es, míg a II. telep oxidos ércéből származó egyik minta esetében 450 ppm-es ritkaföldfém-koncentrációt határoztak meg. Egy teljes szelvényről (főtelep+II. telep) készült elemzés 800 ppm-es koncentrációról számol be (PÁLFY & KOVÁCS 1970). Az oxidos mangánércек három eltérő megjelenésének (agyagos, réteges és gumós) reprezentatív mintái alapján meghatározott átlagos ritkaföldfém-koncentrációk fő jellegzetessége az, hogy az agyagos ércekben a legnagyobb (428,06 ppm) a ritkaföldfém-koncentráció, amelyet a réteges megjelenés (345,56 ppm), majd a gumós fázis (278,97 ppm) követ (GRASSELLY et al. 1985 neutronaktivációs elemzései POLGÁRI et al. 2000 alapján). Az agyagos oxidos érceket tartalmazó mintákból készült átlagmérések 840 ppm-es, illetve 540 ppm-es ritkaföldfém-tartalmat mutatnak (PÁLFY & KOVÁCS 1970).

Az oxidos (és karbonátos) érctelepek agyagos mintáinak megnövekedett ritkaföldfém-koncentrációja az ércek agyagosodása és a kialakult agyagok jó felületi ionmegkötő képessége miatt alakult ki. Az agyagok felületén adszorbeálódott ritkaföldfémek mellett, az agyagokban

lévő Al-hoz vagy Si-hoz kapcsolódva, rejtett ritkaföldfémek is előfordulhatnak (POLGÁRI et al. 2000). Az egyes ritkaföldfém-elemeket megvizsgálva elmondható, hogy az úrkúti mangán-oxidos telepben a cérium koncentrációja kiemelkedő. A legnagyobb Ce-tartalmú mintában ez az érték 673 ppm, míg átlagosan 248 ppm az agyag-és 173 ppm az ércmintákban. A Ce-on kívül a La mennyisége még jelentős lehet. A La-t legnagyobb mennyiségben tartalmazó mintában az elem koncentrációja 454 ppm, azonban átlagos mennyisége az agyagos és az érces mintákban egyaránt 100 ppm alatti. A további elemek átlagos koncentrációja 100 ppm alatti, legtöbbjüké a 10 ppm-es mennyiséget sem éri el (GRASSELLY et al. 1990 neutronaktivációs elemzéseit POLGÁRI et al. 2000 alapján).

A karbonátos telepek közül érdekesség, hogy a barna karbonátos telep ritkaföldfém-tartalmában (232,24 ppm) a gumós oxidos ércéhez hasonlít (278,97 ppm). Ennek oka, hogy a gumós oxidos ércet valószínűleg ebből a karbonátos telepből képződtek (GRASSELLY & PANTÓ 1988; POLGÁRI et al. 2000). További, viszonylag nagyobb ritkaföldfém-koncentráció a karbonátos telepekben található foszforitsávokban figyelhető meg, főleg azokon a szakaszokon, ahol U- és Th-dúsulás is jelentkezik. Az 1–2 mm-es, néhol 1–2 cm-es többször ismétlődő, piszkosfehér színű, foszforban igen dús (foszforit) rétegek főként apatitból állnak, de tartalmaznak kevés kalcitot, rodokrozitot, agyagásványt is az oxidos mangánércen kívül (BÁLINT & MAJDIK 1968). Az érc ritkaföldfém-tartalma az apatithoz kapcsolódik és mennyisége az apatittartalom 0,5–1%-át is elérheti. Fontos megjegyezni, hogy apatitok esetében az 1% ritkaföldfém-tartalmat már műrevalónak tekintik (BÁLINT & MAJDIK 1968). Az oxidos ércet foszforitsávjában PÁLFY & KOVÁCS (1970) szerint a ritkaföldfémek dúsulása 0,0x%-os (100 ppm), a karbonátos ércet foszforit sávjában pedig 0,00x%-os (10 ppm) nagyságrendű.

Az Úrkút csárda-hegyi előfordulás

A csárdahegyi szelvényekről készített mérések alapján a különböző irodalmakban eltérő véleményeket olvashatunk. PÁLFY & KOVÁCS (1970) szerint a foszforitsávok, agyagásványosodott részek száz-as ppm nagyságrendben tartalmaz itriumot, illetve a ritkaföldfém-értékek is „kedvezőek” (PÁLFY & KOVÁCS 1970). Ezzel szemben POLGÁRI et al. (2000) alapján a ritkaföldfém-tartalom a foszforitsávokhoz kapcsolódik, azonban az innen származó minták esetében az összes ritkaföldfém-tartalom minden esetben az úrkúti érték alatt van.

Eplényi mangánérctelep

Eplény esetében elsődleges oxidos és karbonátos érctelepek, valamint másodlagos, részben áthalmozott, oxidos és agyagos mangánkarbonátos telepek találhatók (POLGÁRI et al. 2000).

A nem agyagos oxidos telepet és a karbonátos telep kis szakaszát metsző szelvényből készült minta ritkaföldfém-tartalmára 10 ppm-es nagyságrendű ittrium-koncentrációk jellemzők (PÁLFY & KOVÁCS 1970). Az elsődleges telepekben foszforitsávok találhatók, amelyek az úrkúti rétegeknél vastagabbak, színük okkersárga vagy sárgászörös, puhábbak, porózusabbak és a mangánérc alatti agyagréteghez kapcsolódnak. Foszfát- és ritkaföldfém-tartalmuk is nagyobb, mint az úrkúti rétegeké: az apatittartalom 1–1,3%-a (BÁLINT & MAJDIK 1968). Az apatit mellett a foszforitsávokban itt is előfordulnak egyéb ásványok: kvarc, kalcit, rodokrozit, agyagásványok, oxidos mangánérccek (BÁLINT & MAJDIK 1968).

Ioncserés kromatográfiás elválasztással az eplényi foszforitsávokból meghatározott ritkaföldfém-értékek közül a cérium (5713 ppm), a lantán (1622 ppm), a neodímium (1573 ppm), a praeodímium (493 ppm), az ittrium (332 ppm), az eurórium (186 ppm) és a gadolinium (242 ppm) jelentős (BÁLINT & MAJDIK 1968). Az eplényi minták nagy részéből ritkaföldfémek és PÁLFY & KOVÁCS (1970) által külön kezelt, ittrium is kimutatható volt. A fehér, fehéres szürke foszforitsávokban és a foszforitos karbonátos mangánércszemcsékben 0,0x% (100 ppm) nagyságrendű Y-tartalom jellemző. A sárga színű, radioláriás, foszforitsávos agyagminta ittriumtartalma 10–100 ppm-es nagyságrendben jellemző (PÁLFY & KOVÁCS 1970). A foszforitsávokban POLGÁRI et al. (2000) alapján 502 ppm ritkaföldfém-koncentráció jellemző. Ezzel szemben a másodlagos telepekben jelentős dúsulás, 813 ppm átlagos ritkaföldfém-tartalom figyelhető meg (POLGÁRI et al. 2000). A kézi válogatás során elválasztott agyagfrakcióban az összes ritkaföldfémoxid-tartalom 1,375% (PÁLFY & KOVÁCS 1970).

PÁLFY & KOVÁCS (1970) feltételezték, hogy a kedvező (átlagosan 1000–3000 ppm ritkaföldfém-tartalmú) oxidos mangánércceket és termelésüket külön kezelve, megfelelő technika mellett ritkaföldfém-termelésre is alkalmas rendszer lenne kialakítható a bakonyi területeken.

A ritkaföldfémek ásványtani megjelenése Eplényben és Úrkúton eltérő. Eplényben a fő ritkaföldfém-hordozó ásványok a foszfátok, ezzel szemben Úrkúton a bastnäsit jellemző, amelyet Ca és Ti ritkaföldfémekkel való együttes megjelenése is alátámaszt (POLGÁRI et al. 2000).

*Nagyharsányi, nézsai és bakonyi (Gánt, Iszkaszentgyörgy, Kislőd, Alsópere)
bauxit-előfordulások*

A bauxitokkal foglalkozó régebbi irodalmak (BÁRDOSSY 1959, 1961; BÁRDOSSY & PANTÓ 1970; EMBEY-ISZTIN 1971) még nem foglalkoztak ritkaföldfémek kimutatásával a bauxitvizsgálatok során. Azonban PANTÓ (1980) doktori disszertációjában már leírta, hogy a magyar-

országi bauxitokban a földkéreg átlagos ritkaföldfém-tartalmához képest 10-szeres dúsulás figyelhető meg, ez átlagban $8-10 \times 10^{-3}\%$ (80 ppm) ritkaföldfém-tartalmat jelent, amelynek teljes mennyisége a vörösiszapba távozik a bauxit feldolgozása során. A könnyű ritkaföldfémek dúsulása jelentősebb, a magyar bauxitok átlagos Ce-tartalma 504 ppm, La-tartalma 246 ppm, Nd-tartalma 190 ppm és Y-tartalma 99 ppm, a többi ritkaföldfém a 100 ppm-es mennyiséget sem éri el (Pr, Gd, Dy, Yb), sőt nagy részük (Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Lu) 10 ppm alatti átlagos értékekkel rendelkeznek. A vizsgált minták maximum értékeit tekintve fontos megjegyezni, hogy ez az érték a Ce esetén 4520 ppm, a La esetén 2400 ppm, míg a Nd esetén 2200 ppm (PANTÓ 1980). Továbbá a ZÁMBÓ et al. (1981) által készített részletes jelentés szerint is a bauxitminták 10–20-szor nagyobb koncentrációban tartalmazznak ritkaföldfémeket, mint a földkéreg átlagos koncentrációja. A munkájukban megvizsgált magyarországi bauxitok átlagosan 926 ppm Ce-t, 367 ppm La-t, 374 ppm Nd-t, 654 ppm Y-t tartalmaznak. Az egyes mintákban mért összes ritkaföldfém-tartalomra ezres nagyságrend jellemző, két mintában azonban tízezer feletti értékeket is mértek (ZÁMBÓ et al. 1981).

A bauxitokban leggyakrabban megjelenő ritkaföldfém-tartalmú ásványok a monacit, bastnäsit, xenotim (BÁRDOSSY 1977; PANTÓ 1980, ZÁMBÓ et al. 1981), valamint szinchizit–parisit–röntgenit összetételhez közel álló ásványfázisokat is lehetett azonosítani (BÁRDOSSY 1977). A monacit-, bastnäsit- és xenotimszemcsék mérete kb. 5 μm , alakjuk erősen legömbölyített. Ritkaföldfémek cirkonban is előfordulhatnak, főleg Y jellemző, ami foszforral együtt épül be a cirkon szerkezetébe, amely a xenotim felé mutat átmenetet a nézsai és nagyharsányi bauxitokban (PANTÓ 1980).

Monacit: Bauxitokban számos helyen észlelték, elektronmikroszkopos vizsgálattal (Gánt, Iszkaszentgyörgy, Nagyharsány, Alsópere, Kislőd stb.). 1–20 μm -es többé-kevésbé legömbölyödött, törmelékes eredetűnek tartott szemcséi a könnyű ritkaföldfémeket dúsítják, elsősorban a Ce-t, de a La és Nd is jelentős. Képződését tekintve másodlagos is lehet. Másodlagos monacit a nagyharsányi telepben jelenik meg bastnäsit mellett (PANTÓ 1980; BÁRDOSSY 1977).

Xenotim: Számos hazai bauxitban, főleg Gánton és kisebb mennyiségben Kislődön és Iszkaszentgyörgyön kimutattak 1–20 μm -es, legömbölyödött, törmelékes eredetű xenotimszemcséket, elektronmikroszkopos elemzéssel (PANTÓ et al. 1988; BÁRDOSSY 1977) Valószínűleg a velencei-hegységi gránit szerepet játszhatott a balaton-felvidéki bauxitok képződésében, azok eredeti magmás xenotimtartalma szállítás során kerülhetett a bauxitba (PANTÓ 1980). A nagyharsányi bauxitban ritka előfordulása, 10–20 μm -es szemcséi ismertek (PANTÓ 1980).

Szinchizit–parisit–röntgenit: A nagyharsányi bauxitból szinchizit–parisit–röntgenit összetételhez közelálló ásványfázisokat mutattak ki elektronmikroszondás elemzéssel. Az ásványok 100–200 µm-es, szabálytalan alakú póruskitöltések, ágas-bogas kiválások és 2–20 µm szélességű mikroerek formájában jelennek meg. A kiválások cériumdominánsak. Ezek az ugyanott megfigyelt monacitból képződhettek, epigenetikus úton (BÁRDOSSY 1977). Kíséréseiben bastnäsitféléket észleltek, hasonló megjelenéssel.

Bastnäsit: Csak a nagyharsányi bauxitból mutatták ki (PANTÓ 1980). Az elsősorban könnyű ritkaföldfémeket dúsító ritkaföldfém-tartalmú ásvány megjelenése nem meglepő a nagyharsányi bauxitokban, mivel ennek képződése kapcsolatban állhat a Mecsekkel, ahol a bastnäsit a fő ritkaföldfém-hordozó fázis (PANTÓ 1975, 1980).

É-Bükk

Az Északi-Bükk területén található karbon mészkövekben és a permii összlet alsó részeiben metasomatikus eredetű sziderites-ankerites ércesedést figyeltek meg (SZABÓ 1978). A folyamat leginkább a permii homokkőrétegekben jelentős, ahol a karbonátosodás, limonitosodás és szulfidásványosodás (pirit, kalkopirit, galenit, szfalerit) mellett rézkarbonátok (azurit, malachit) is jellemzők. Ritkaföldfém-tartalmat Nagyvisnyó és Bánvölgy-fő területéről mutattak ki színképelemzéssel, utóbbi esetében száz ppm-es nagyságrendben, néhány minta esetében 400 – 500 ppm-es értékeket is kaptak (SZABÓ 1978).

Duna-balparti rögök

A Duna-balparti triász dolomit- és mészkőrögök hidrotermás vagy üledékes eredetű gibbsit-jében 110 ppm összes RFF-tartalom jellemző (WÉBER 1973).

Budai-hegység és Pilis

A Nagykopasz-hegyen a triász korú mészkő és dolomit töréses zónáit kitöltő mészkő és dolomit törmelékes sárgás-barnás-vörös agyagban és a hidrotermásan elbontott dolomitban, a nagy mennyiségben előforduló Th mellett, jelentős ritkaföldfém-dúsulást mutattak ki. Az agyagos kitöltés összes ritkaföldfém-tartalmára 4800 ppm (WÉBER 1962, 1973), míg tóriumtartalmára 2,59% jellemző. A területen található alsó-oligocén, szárazföldi, tarka agyagban 1520 ppm ritkaföldfém-tartalomról számolnak be (WÉBER 1973). A cérium mennyisége 200–400 ppm között változik (KONRÁD et al. 2000). A magyarországi uránkutatásról készült zárójelentésben a Budai-hegység területéről 10–

1000 ppm lantán, 10–100 ppm szkandium és 100 ppm ittrium jellemző (KONRÁD et al. 2000). Röntgendiffrakciós vizsgálattal parisit és keralit esetleges előfordulásáról írtak a MÁFI és az ELTE Közettani-Geokémiai Tanszék kutatói (KONRÁD et al. 2000 alapján). KONRÁD et al. (2000) beszámolnak olyan 1980-ban és 1988-ban végzett vizsgálatokról is, amelyek során a területen található vasoxidos ásványfázis (limonitos vasoxid, amely eredetileg hematit volt) zárványaként keralitot azonosítottak, amelyben lézerszinképes elemzéssel Ce, Yb, Dy volt kimutatható. Ezen kívül GÁLNÉ et al. (1988) a 100 ppm-nél nagyobb Be és Y anomáliák alapján gadolinit jelenlétét feltételezték, továbbá brockitot és egyéb, ritkaföldfém (Ce, Y) tartalmú szemcséket is leírtak a területről (KONRÁD et al. 2000).

Irota (Szendrői-hegység)

Csáki (1976) munkájában még nem említ ritkaföldfémeket Irota területéről. Azonban egy új kutatás (Czeplédi 2012) már beszámol ritkaföldfém-tartalomról a szilur korú, Irotai (esetleg Tapolcsányi) formációba sorolt epi-anchimetamorf kőzetekben. A szürke, sötétszürke, fekete agyapala és kovapala, valamint fekete grafitfillit, világos mészfilit és szürke metahomokkő alkotta formációban a jelentős grafit- és pirit-tartalom és vasas-mangános ércesedés mellett foszfáttartalmú ásványok (fluorapatit) is vannak a kőzetben. További ritkaföldfém-tartalom szempontjából fontos ásványok a 100 µm-nél kisebb idiomorf, xenomorf monacit, Fe-tartalmú bastnäsit, esetleg cirkonszemcsék. A csiszolatra kivett minták vegyelemzése alapján a ritkaföldfémek közül a Ce éri el a legmagasabb koncentrációt (egy mintában 146,5 ppm, egyébként 80–100 ppm körüli) a kőzetben, ezen kívül még a lantán ér kb. 40–60 ppm-es mennyiséget.

Ny-Mecsek, Jakab-hegy

(KONRÁD et al. 2000) a nyugat-mecseki Jakab-hegy közelében található rézérces (Mansfeldi típus) triász homokkő „égervölgyi” vörös aleurolitból, vörös és zöld tengerparti homokkőből és palás, növénymaradványos agyagkőből álló, rézércesedést magába foglaló rétegeiből számoltak be ritkaföldfém-előfordulásról. Az éger-völgyi kibúvás azuritos-malachitos, hidrocillámos, Mn-oxidos kötőanyagú homokköveiben 200–600 ppm, a fekete „rézpalához” hasonló összetételben 466 ppm össz. ritkaföldfém-tartalom jellemző. A kővágószőlősi perm korú homokkőben szintén mutattak ki ritkaföldfém-tartalmat. Az össz. ritkaföldfém-tartalom 7100 ppm.

Mecseki szenes ősszlet

Zobáki széntelep

A Zobáki bányáüzem által feltárt alsó-liász kőszénösszlet kőszénhamujában és kokszzhamujában ritkaföldfémek közül a lantán és az ittrium mutatott dúsulási maximumot. A lantán maximum koncentrációja 1400 ppm, míg az ittriumé 660 ppm, átlagos koncentrációjuk rendre 97 ppm és 66 ppm (KÁDAS 1974).

Komlói széntelep

A komlói széntelep pelosziderites konkrécióiban, a szeptáriás repedésekben SZAKÁLL et al. (2003) szinchizit-(Ce) megjelenéséről számolnak be. Az álhexaszagonális megjelenésű, fakó rózsaszín, prizmás alakú kristályok kvarccal és kalcittal együtt fordulnak elő, bennük Nd- és Ce-tartalom jellemző.

Dél-Magyarország

A Pécs környéki 100–200 m vastag pannóniai homokokban Pellérdtől Pécsváradig vasoxid-hidroxid-tartalmú szintek fordulnak elő, amelyekben ritkaföldfém-dúsulás jellemző. Benne gyakran limonit-konkréciók jelennek meg. Ezekben a vasoxidos szintekben 200–500 ppm összritkaföldfém-tartalom jellemző (KONRÁD et al. 2000).

Balaton-felvidék

A révfülöpi ópaleozoos grafitos agyagpalában (Lovasi Agyagpala) 100 ppm ittrium és szkandium, valamint 300 ppm lantán jellemző. A badacsonyi permi Balatonfelvidéki Homokkőbe betelepülő agyagpalában 100 ppm szkandium, 30 ppm ittrium, a litéri, ugyanezen formációba tartozó zöld, szenesedett, növénymaradványos, agyagos homokkőben 100–300 ppm ittrium, 30 ppm szkandium, 300 ppm lantán és 10 ppm itterbium volt mérhető. A permi erősen csillámos vörös finomszemű típusos Balatonfelvidéki Homokkőben 100–200 ppm összritkaföldfém, 100 ppm ittrium, 30 ppm szkandium tartalom jellemző. A ritkaföldfémek megjelenése infiltrációs keletkezésre utal, azonban erről a genetikáról a régebbi szakirodalmak még nem írnak, kialakulásuk egyértelműen ma sem tisztázott. A Balatonrendes és Révfülöp környékén található felső-pannóniai limonitos-hematitos homokkőben és agyagos homokban, ahol az urántartalom is magas, 170–560 ppm, ahol alacsony, 8–350 ppm ritkaföldfém-tartalomról számolnak be, legnagyobb értékekkel a Gd, La, Y, Nd és Pr rendelkezik. A legjelentősebb ritkaföldfém-dúsulások a limonitkonkréciókban vannak, itt urándúsulás is jellemző. Válogatott (0,1% U-tartalom) mintákban 0,04–0,21%-os ritkaföldfém-koncentrációt figyeltek meg (KONRÁD et al. 2000).

Ajka

Ajkai felső-kréta kőszénből vett mintákban az összritkaföldfém-tartalom 330–365 ppm. Az erőművi pernyében 215 ppm szkandium és 920 ppm ritkaföldfém-koncentrációt mutattak ki (KONRÁD et al. 2000).

Kainozoos homokkövek, homokok

Thamóné Bozsó (1997) a Magyarország területén előforduló kainozoos homokok és homokkövek ásványi összetételét vizsgálta. Munkája során több ritkaföldfém-tartalmú ásványt azonosított. Az ország minden területéről származó homokokban, megállapítása szerint a savanyú gránitos magmákhoz kapcsolódó allanit, xenotim, monacit és apatit ásványok fordultak elő. Apatit főleg a miocén homokokban, míg az allanit és monacit a pannon korú homokokban mutat nagy gyakoriságot. Xenotimot kizárólag oligocén homokokból írt le. A kvarter homokokban szerinte perovszkit található.

Összefoglalás, kutatási javaslat

A hazai ritkaföldfém-indikációkról szóló irodalmi adatok és a nemzetközi publikációk alapján kijelölhető legperspektivikusabb ritkaföldfémkutatási irányok Magyarország területén az üledékes genetikájú ritkaföldfém-előfordulásokhoz kapcsolódnak.

Az úrkúti és eplényi mangánérc-előfordulás agyagosodott, elsősorban oxidos mangánércei, valamint a mangánérctelepben található apatitból álló foszforitsávok mellett a bakonyi, nézsai és nagyharsányi bauxitok is jelentős ritkaföldfém-dúsulásokat rejthetnek magukban. Ezek további kutatása azért is indokolt, mert jelenleg (úrkúti mangánbánya) vagy a közel-múltban (pl. halimbai bauxitelőfordulás) működő bányákhoz kapcsolódnak, ahol a kutatás feltételei adóttak és az esetleges termeléshez sem lenne szükséges új bánya kiépítése.

Az üledékes előfordulásokon túl fontos megemlíteni a mecseki fonolitot. A világ legnagyobb ritkaföldfém telepei alkáli kőzetekhez, karbonatitokhoz kapcsolódnak, ezért a mecseki fonolit további kutatása fontos szereppel bírhat. A terület perspektivitását az eddigi vizsgálati eredmények is alátámasztják, amelyek számos ritkaföldfém-tartalmú ásvány megjelenéséről számolnak be.

Végül, de nem utolsó sorban a Nyugat-Magyarországon előforduló metamorf kőzetek ritkaföldfém tartalma sem elhanyagolható. A világ gazdaságilag legjelentősebb ritkaföldfém-dúsulásai között ez a teleptípus ugyan nem szerepel, azonban Magyarország esetében a szakirodalmi adatok alapján a területek további kutatása indokolt lehet.

Irodalomjegyzék

- BÁLINT T. & MAJDIK F. 1968: Jelentés az úrkúti és eplényi mangánérccek kísérő ásványaiiban található ritkaföldfémek kimutatására, meghatározására és kinyerésére végzett laboratóriumi kutatásokról. *Jelentés, Nehézvegyipari Kutató Intézet, Izotóp Csoport*, 1–36.
- BÁRDOSY GY. 1959: The geochemistry of Hungarian bauxites. *Acta geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **3-4/6**, 1–50.
- BÁRDOSY GY. 1961: *A magyar bauxit geokémiai vizsgálata*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 145 p.
- BÁRDOSY GY. 1977: *Karsztbauxitok. Bauxittelepek karbonátos kőzeteken*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 413 p.
- BÁRDOSY GY. & PANTÓ GY. 1970: Bauxitok vizsgálata elektron-mikroszondával. *Bányászati Kohászati Lapok* **103**, 825–837.
- BGS.AC.UK 2011: URL: <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html>. Letöltés: 2013. 01. 16.
- BOLDIZSÁR I. 1971: Nehézasványtársulások a Velencei-hegység K-i részének gránitjában. *Kutatási Jelentés. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 1–13.
- BUDA GY. 1990: Magyarországi medencealjzati és felszíni granitoid és metamorf kőzeteinek komplex ásvány-kőzettani, genetikai tanulmányozása. *Kutatási jelentés. Kézirat. ELTE Ásványtani Tanszék*, 41 p. és 46 p.
- BUDA GY. & NAGY G. 1995: Some REE-bearing accessory minerals in two types of Variscan granitoids, Hungary. *Geologický Zborník – Geologica Carpathica* **46**, 67–78.
- CHAKHMOURADIAN A. R. & WALL F. 2012: Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements* **8**, 333–340.
- CHAKHMOURADIAN A. R. & ZAITSEV A. N. 2012: Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* **8**, 347–353.
- CORDIER D.J., 2011a: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2011, 128–129. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/mcs-2011-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- CORDIER D.J., 2011b: Rare Earths (Advance Release). In: 2009 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. July, 2011. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2009-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- CORDIER D.J., 2012: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2012, 128–129. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/mcs-2012-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.

- CORDIER D. J. & HEDRICK J.B., 2010: Rare Earths (Advance Release). In: 2008 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. October, 2010. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2008-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- CSÁKI F. 1976: A Csereháti-dombvidék paleozóos képződményeinek komplex földtani vizsgálata. *Egyetemi doktori értekezés, Kézirat, ELTE Közettan-Geokémiai Tanszék*, 111 p.
- CSILLAG J. 1973: A recski szkarnos kőzetek geokémiai vizsgálata. Kutatási jelentés, *Kézirat, Országos Földtani és Geofizikai Adattár*, 128 p.
- CZEGLÉDI B. 2012: Irota érckutatás. *Kutatási jelentés, Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar, Ásvány- és Közettani Intézeti Tanszék*, 16 p.
- DANI Z. 1993: A magyarországi granitoidok járulékos elegyrészeinek vizsgálata. Szakdolgozat. *Kézirat, ELTE Ásványtani Tanszék*, 65 p.
- DANI Z. & BUDA GY. 1994: Some accessory minerals in granitoids from Hungary *Abstract, International Mineralogical Association 16 th General Meeting Pisa, Italy 4–9. Sept. 1994.*. International Mineralogical Association, 89–90.
- DILL H. G. 2010: The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews* **100**, 1–420.
- DITRÓI-PUSKÁS Z., GÁLNÉ SÓLYMOS K., KUBOVICS I., NAGY BALOGH J., NAGY B. & HOFFMANN L. 1999: Egyes pegmatofil és sziderofil elemek (Sc, Nb, Y, Zr, Ti, V, Cr, Ni, Co) vizsgálata hazai magmás kőzetekben, különös tekintettel az ultrabázisos-bázisos magmatitokra. Kutatási jelentés, *Kézirat, Eötvös Loránd Tudomány Egyetem Közettan-Geokémiai Tanszék*, 30 p.
- DITRÓI-PUSKÁS Z., GÁLNÉ SÓLYMOS K., KUBOVICS I., NAGY BALOGH J. & NAGY B. 2000: Some pegmatophile and siderophile element enrichments in mafic and ultramafic rocks in Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica* **41 Suppl.**, 31.
- EVANS A.M. 1993: *Ore Geology and Industrial Minerals, An Introduction*. Blackwell, Oxford, 389 p.
- FAZEKAS V., KÓSA L. & SELMECZI B. 1971: Ritkaföldfém ásványok a nyugat-magyarországi kristályos palákban. *Kézirat, Mecseki Ércbányászati Vállalat Kutató-Mélyfútó Üzem*, 9 p.
- FAZEKAS V., KÓSA L. & SELMECZI B. 1975: Ritkaföldfém ásványosodás a Soproni-hegység kristályos paláiban. *Földtani Közlöny* **105**, 297–308.
- FEHÉR B. 2009: *Ásványkalauz*. Magyar Minerofil Társaság, Miskolc, 624 p.
- FEHÉR B., SZAKÁLL S. & NAGY G. 2003: Kamphaugite-(Y), a rare hydrous Ca-Y-carbonate mineral from Szarvaskő, Bükk Mts., Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series* **1**, 30.

- FREEPDFDB.COM 1980: Westralian Sands Ltd., 1979, Product specifications, effective, January, 1980: Capel, Australia, Westralian Sands Ltd. brochure, 8 p. URL: <http://freepdfdb.com/xls/january-6-1980> Letöltés: 2012.01.10.
- GÁL M.-NÉ., NAGY B.-NÉ & DITRÓI-PUSKÁS Z. 1988: Különböző ásványszemcsék ritkaföldfém-, niobium- és egyéb elemtartalmának vizsgálata, valamint a szemcsék ásványtani meghatározása. Kutatási jelentés. *Kézirat, Mecseki Ércbányászati Vállalat Kutató-Mélyfűró Üzem*, 35 p.
- GAMBOGI J. & CORDIER D.J. 2012: Rare Earths (Advance Release). In: 2010 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. September, 2012. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2010-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- GOLDSCHMIDT V. M. 1923: Geochemical Laws of the Distribution of the Elements. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente* **1–8**.
- GRASSELLY GY. & PANTÓ GY. 1988: Rare earth elements in the manganese deposit of Úrkút (Bakony Mountains, Hungary). *Ore Geology Review* **4**, 115–124.
- HATCH G. P. 2012: Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements* **8**, 341–346.
- HEDRICK J.B. 2006a: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2006, 134–135. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/rareemcs06.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2006b: Rare Earths. In: 2005 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2006. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/raremyb05.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2007: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2007, 130–131. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/rareemcs07.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2008a: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2008, 134–135. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2008-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2008b: Rare Earths (Advance Release). In: 2006 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. May, 2008. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2006-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2009: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2009, 130–131. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2009-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.

- HEDRICK J.B. 2010a: Rare Earths. In: Mineral Commodity Summaries. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. December, 2010, 128–129. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/mcs-2010-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HEDRICK J.B. 2010b: Rare Earths (Advance Release). In: 2007 Minerals Yearbook. Volume I. Metals and Minerals. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. March, 2010. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/myb1-2007-raree.pdf. Letöltés: 2012.12.15.
- HORVÁTH I., DARIDÁNÉ TICHY M. & ÓDOR L. 1983: Magnezittartalmú dolomitos karbonatit (beforsit) telérközet a Velencei-hegységből. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1981**, 369–388.
- HUMPHRIES M. 2012: Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. *Congressional Research Service*, 31 p.
- JOHNSON G.W. & SISNEROS T.E., 1981: Analysis of rare-earth elements in ore concentrate samples using direct current plasma spectrometry, *Proceedings of the 15th Rare Earth Research Conference, Rolla, MO, June 15–18, 1981: New York, NY, Plenum Press*, **3**, 525–529.
- KÁDAS M. 1974: A nyomelemek dúsulása a Zobák bányáüzemben feltárt alsóliász köszénösszlet közetében. Földtani laboratóriumi jelentés a mecseki alsóliász köszénösszlet ritkafém-kutatásáról, Országos Földtani Kutató és Fúró Vállalat Központi Anyagvizsgáló Laboratóriuma, Komló, *Kézirat, Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 102–111.
- KANAZAWA Y. & KAMITANI M. 2006: Rare Earth Minerals and Resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* **408–412**, 1339–1343.
- KINGSNORTH D., 1992: Mount Weld. A new source of light rare earths. *Proceedings of the TMS and Australasian Institute of Mining and Metallurgy Rare Earth Symposium, San Diego, CA, March 1–5, 1992: Sydney, Australia, Lynas Gold NL*, 8 p.
- KOCH S. & SZTRÓKAY K. 1967: *Ásványtan II.* Tankönyvkiadó, Budapest, 936 p.
- KONRÁD GY., ÁDÁM I., BARABÁS ANDOR, BARABÁS ANDRÁS, HÁMOS G., CSICSÁK J., BARABÁSNÉ STUHL Á., CSÖVÁRI M., GERZSON I. HARSÁNYI L., LENDVAI L., MAJOROS GY., MÁTHÉ Z. et al. 2000: Zárójelentés a magyarországi uránérc-kutatásról és a Ny-mecseki uránérc-bányászatról (1 CD, szén, bauxit, szulfidos érc, festékföld, tűzállóanyag, talk, perlit, víz, ritkaföldfém, gipsz-anhidrit, környezetvédelem). Zárójelentés, MÉRCE Bt. *Kézirat. Mecsekérc Zrt. Adattár, Kővágószőlős*, 457 p.
- KRUMHOLZ P., 1991: Brazilian practice for monazite treatment: *Symposium on Rare Metals, Sendai, Japan, December 12–13, 1991, Proceedings*, 78–82.
- KUBOVICS I., GÁLNÉ SÓLYMOS K. & DITRÓI-PUSKÁS Z. 1980: Különböző területekről származó urán-, tórium- és ritkaföldfém-tartalmú kőzetminták ásványközettani és elektronmikroszkopos vizsgálata. Kutatási jelentés. *Kézirat. Eötvös Loránd Tudományegyetem Közettani–Geokémiai Tanszék, Budapest*, 106 p.

- LYNASCORP.COM 2010: Resource Estimates. URL: http://www.lynascorp.com/page.asp?category_id=2&page_id=4. Letöltés: 2012.01.20.
- MÁTHÉ Z. & SZAKMÁNY, GY. 1990: The genetics (formation) of rhyolite occurring in the Rudabánya Mts. (NE Hungary) on the basis of REE and other trace elements. *Acta Mineralogica-Petrographica* **31**, 43–55.
- MCDONOUGH W. F. & SUN S. S. 1995: The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223–253.
- NAGY B. 1967a: A sukorói turmalinos pegmatit-előfordulás ásványközettani, geokémiai vizsgálata. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1965**, 507–515.
- NAGY B. 1967b: A velencei-hegységi gránitos kőzetek ásvány-közettani, geokémiai vizsgálata. *Földtani Közlöny* **97**, 423–436.
- NAGY G. & ÁRKAI P. (1999): Monacit a Soproni-hegység metamorf képződményeiben. *Földtani Közlöny* **129**, 267–303.
- NAGY G., DRAGANITS E., DEMÉNY A., PANTÓ GY. & ÁRKAI P. 2002: Genesis and transformations of monazite, florencite and rhabdophane during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps. *Chemical Geology* **191**, 25–46.
- NAKAMURA S., 1988: China and rare metals – Rare earth. *Industrial Rare Metals* **94**, 23–28.
- PÁLFY G. & KOVÁCS Z. 1970: Kutatási jelentés a Mangánérc Mű területein végzett ritkaföldfém- vizsgálatokról. Kutatási jelentés, Országos Érc- és Ásványbányák Mangánérc Művei, Úrkút, Kézirat. *Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest*, 54 p.
- PANTÓ GY. 1975: Trace minerals of the granitic rocks of the Velence and Mecsek Mountains. *Acta geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **19**, 59–93.
- PANTÓ GY. 1980: Ritkaföldfémek geokémiája és néhány alkalmazási területe. Akadémiai doktori értekezés, Kézirat, *Magyar Tudományos Akadémia Kézirattár*, 41–122.
- PANTÓ GY., JOVIĆ V., FÓRIZS I. & VUKOV M. 1988: Genetic significance of REE accessory minerals in granitic rocks. *Vesnik* **44**, 197–213.
- POLGÁRI M., SZABÓ Z. & SZEDERKÉNYI T. 2000: *Mangán monográfia. Mangánércek Magyarországon, Grasselly Gyula akadémikus emlékére*. MTA Szegedi Akadémiai Bizottság, Szeged, 652 p.
- PTABLE.COM 2012: URL: <http://ptable.com>. Letöltés: 2012. 12. 12.
- PUBS.USGS.GOV 2002: URL: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Letöltés: 2012. 12. 12.
- PUI-KWAN TSE 2011: China's Rare-Earth Industry. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. Open-File Report 2011–1042. URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/of2011-1042.pdf>. Letöltés: 2012.12.15.
- RUDNICK, R. L. & GAO, S. 2003: Composition of the Continental Crust. In: RUDNICK, R. L. (ed): *Treatise on Geochemistry, Volume 3: The Crust*. Elsevier, 683 p.

- SLIDESHARE.NET 2010: Jiangxi Province, 1985, Introduction to Jiangxi rare-earths and applied products: Jiangxi Province, China, Jiangxi Province brochure, 42 p. URL: <http://www.slideshare.net/RareEarths-RareMetals/rare-earthindoverviewsme2010> Letöltés: 2012.12.15.
- SZABÓ I. 1978: Ércindikációk - ritkaföldfém anomáliák a Darnó övezet bükk-hegységi és upponyi szakaszán. Kutatási jelentés, *Kézirat, Mecseki Ércbányászati Vállalat Kutató-Mélyfúró Üzem*, 30 p.
- SZAKÁLL S., NAGY G. & SAJÓ I. 2003: Synchysite-(Ce) from the Komló coal deposit, Mecsek Mts., South Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series* **1**, 100.
- SZAKÁLL S. 2005: *Ásványrendszertan*. Miskolci Egyetemi Kiadó, Miskolc, 336 p.
- SZENTPÉTERY ZS. 1937: Titánmagnetites kőzetek a szarvaskői Vaskapu vidékéről. *Mathematikai és Természettudományi Értesítő* **56**, 1172–1212.
- THAMÓNÉ BOZSÓ E. 1997: Magyarországi kainozóos homokok és homokkővek ásványi összetétele földtani értékelésének eredményei. *Kandidátusi értekezés, MGSz Adattár*, 88 p.
- VICZIÁN I. 1971: A mecseki fonolit kőzettani vizsgálata. *Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése* **1969**, 327–346.
- VINCZE J., FAZEKAS V. & KÓSA L. 1996: A fertőrákosi kristályospala összlet urán-tórium-ritkaföldfém és szulfidos ásványosodásai. *Földtani Közlöny* **126**, 359–416.
- WALTERS A., LUSTY P. & HILL A. 2011: Rare Earth Elements. British Geological Survey. November, 2011. URL: <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html>. Letöltés: 2012.12.16.
- WEBELEMENTS.COM 2012: URL: <http://www.webelements.com>. Letöltés: 2012. 12. 12.
- WÉBER B. 1962: Thorium és ritkaföld indikációk a Budai-hegységben. *Földtani Közlöny* **92**, 455–457
- WÉBER B. 1973: A ritkaföldfémek kutatásának néhány földtani lehetősége Magyarországon (Buda-Pilisi hegység, Északi-középhegység). *Kézirat. Mecseki Ércbányászati Vállalat Kutató-Mélyfúró Üzem*, 5 p.
- WEBMINERAL.COM 2012: Bastnasite. URL: <http://webmineral.com/cgi-bin/search/search.pl?sitesearch=&Terms=Bastnasite&x=12&y=12>. Letöltés: 2012.12.18.
- WEBMINERAL.COM 2012: Monazite. URL: <http://webmineral.com/cgi-bin/search/search.pl?sitesearch=&Terms=monazite&x=0&y=0>. Letöltés: 2012.12.18.
- WHITE W. M. 2007: *Geochemistry*. John-Hopkins University Press, Baltimore, 701 p.
- WILLIAMS-JONES A.E., MIGDISOV A. A. & SAMSON I. M. 2012: Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements – a Tale of „Ceria” and „Yttria”. *Elements* **8**, 355–360.
- XI ZHANG 1986, The present status of Nd-Fe-B magnets in China. *Proceedings of the Impact of Neodymium-Iron-Boron Materials on Permanent Magnet Users and Producers Conference, Clearwater, FL, March 2–4, 1986: Clearwater, FL, Gorham International Inc.*, 5 p.

ZÁMBÓ J., VÁRHEGYI Gy. & TURMEZEY T. 1981: Bauxitminták ritkaföldfém tartalmának mikroszondás vizsgálata és tömegspektrográfiai adatokkal való összesítés alapján együttes értékelése. *Kézirat, ALU-TERV-FKI, Budapest*

ZANG Z.B., LU K.Y., KING K.C., WEI W. C. & WANG W.C. 1982: Rare-earth industry in China: *Hydro-metallurgy*, **9**, 2, 205–210.

CriticEL

Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok I.

TARTALOM

Földessy János: Stratégiai nyersanyagaink alap kutatása – pillantás a jövőnkbe	3
Jászai Sándor: CriticEL – együttműködésünk a földtani-bányászati-technológiai kutatási programban	7
Horváth Attila, Zajzon Norbert, Tompa Richárd, Molnár József: Berillium	9
Horváth Réka, Máдай Ferenc, Dobos Timea, Tompa Richárd, Molnár József: Fluorit	39
Németh Norbert, Hajdú István, Hartai Éva, Molnár József, Tompa Richárd: Gallium	59
Horváth Réka, Tompa Richárd, Molnár József: Germánium	79
Földessy János, Horváth Attila, Tompa Richárd, Molnár József: Grafit	105
Horváth Attila, Földessy János, Tompa Richárd, Molnár József: Magnézium	128
Fekete Szandra, Szakáll Sándor, Tompa Richárd, Molnár József: Ritkaföldfémek	155