

A MAGYAR ÁLLAMI FÖLDTANI INTÉZET ALKALMI KIADVÁNYA

A TERÜLETI GEOKÉMIAI KUTATÁS ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI MÓDSZEREI

Írta

FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA

A TERÜLETI GEOKÉMIAI KUTATÁS ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI MÓDSZEREI

Írta

FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA

Második, bővített kiadás

Az Akadémiai Kiadó megbízásából lektorálta

GRASSELLY GYULA

a föld- és ásványtani tudományok doktora

Szerkesztette:

a M. Áll. Földt. Int. Kiadványszerkesztő Csoportja

GERGELYFFY LÁSZLÓNÉ irányításával

Felelős kiadó: DR. KONDA JÓZSEF

Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
Budapest, 1975

Műszaki vezető: Hegedűs Ernő

Műszaki szerkesztő: Metzker Sándor

A könyv formátuma: B/5

Terjedelme: 21 (A/5) ív

Példányszám: 830

Papír minősége: 100 g delta

Betűcsalád és méret: Extended, gm/gm

Azonossági szám: 0809

Ábrák száma: 30

74.3009 Egyetemi Nyomda, Budapest

Felelős vezető: Janka Gyula igazgató

TARTALOM

<i>Előszó</i>	7
<i>I. Elméleti bevezetés</i>	9
1. A „ritkaelem” fogalma	9
2. Mikroelemek	15
3. A ritka- és mikroelemek gyakorisága a földkéreg fontosabb képződményeiben	15
4. A ritkaelemek eloszlására vonatkozó matematikai—statisztikai megfigy- lések	21
5. Az elemek korrelációjának tanulmányozása	29
<i>II. A ritkaelemek és nyomelemek dúsulásának tényezői</i>	32
1. Izomorf helyettesítés	32
2. Adszorpció	39
3. Ritkaelem-dúsulás szerves anyagokban	42
4. Kémiai reakciók okozta dúsulás	45
5. A dúsulás mechanikai tényezői	48
<i>III. A ritkaelem-dúsulások felismerésének módszerei</i>	49
1. Területi ritkaelem-kutatás	49
2. Egyes ritkaelemek vagy ritkaelem-csoportok kutatása	52
<i>IV. A ritka- és mikroelem-dúsulások részletes tárgyalása</i>	59
Általános megjegyzések	59
1. A savanyú magmás kőzetekben dúsuló ritka- és mikroelemek	59
a) A gránitmagmatizmushoz kapcsolódó elemek	60
Lítium	60
Berillium	66
Bór	74
Fluor	79
Rubídium	80
Cézium	82
Nióbium és tantál	83
Cirkónium és hafnium	91
Molibdén	96
Rénium	101
Ón	103
Volfrám	108
Ritkaföldfémek és szkandium	112
Uránium és tórium	120
b) Az utómagmás (főleg hidrotermális) ércesedéssel kapcsolatos ritkafém- dúsulások	132
Réz	132
Ezüst	136
Arany	138
Cink	141

Kadmium	144
Higany	146
Gallium	149
Indium	151
Tallium	153
Germánium	155
Ólom	159
Arzén	161
Antimon	163
Bizmut	165
Szelén	167
Tellur	169
2. A bázisos kőzetekben dúsuló ritkalelemek	171
Vanádium	171
Króm	174
Nikkel	176
Kobalt	181
Platinafémek	186
3. Az üledékes fázisban dúsuló ritkalelemek	188
Mechanikai tényezők hatására keletkezett ritkalelem-dúsulások	189
A ritkalelem-dúsulások kémiai és kolloidkémiai tényezői	192
a) Ritkalelem-dúsulás agyagos üledékekben	192
Lítium	193
Bór	194
Vanádium	194
Króm	195
Kobalt	196
Gallium	196
Szelén	196
Molibdén	197
b) A bauxit és mangánérc ritkalemei	197
c) Karbonátos üledékek ritkalelem-dúsulásai	198
d) Az evaporitok ritkalemei	199
Bór	199
Lítium	200
Rubídium	200
Cézium	200
e) Ritkalelem-dúsulás szerves eredetű üledékekben	201
A kőszekben dúsuló ritkalelemek	204
A kőolajhamukban dúsuló ritkalelemek	207
Ritkafém-dúsulások egyéb szerves eredetű képződményekben	209
f) Üledékes képződmények ritkalelem-prospekciójának általános irányelvei	211
<i>Idézett és felhasznált irodalom</i>	<i>214</i>
Általános geokémiai irodalom	214
Az egyes ritkalemekre vonatkozó irodalom	222
Ezüst	222
Arzén	222
Arany	223
Bór	223
Berillium	224
Bizmut	225
Kadmium	225
Kobalt	226
Króm	226
Cézium	226
Réz	227
Fluor	227
Gallium	227
Germánium	228
Hafnium	228
Higany	229

Indium	229
Lítium	229
Molibdén	230
Nióbium	230
Nikkel	231
Ólom	232
Platinafémek	232
Rubídium	232
Rénium	233
Ritka földfémek	233
Antimon	234
Szkandium	234
Szelén	235
Ón	235
Tantál	236
Tellur	236
Tallium	236
Urán, tórium	237
Vanádium	238
Volfrám	239
Cink	240
Cirkónium	240

ELŐSZÓ

A területi geokémiai kutatások a Magyar Állami Földtani Intézetben 1965-ben egy ötéves bevezető programmal indultak meg. Ennek célkitűzése volt az ország minden fontosabb képződményének tájékoztató jellegű geokémiai megismerése, geokémiai provinciák, anomáliaterületek körülhatárolása és — végső célként — hasznosítható ritkaelem-dúsulások reményének felismerése.

A *Granier*-féle nevezéktant használva — mely szerint a geokémiai prospekciós munka két kutatási fázisára a szemléletes „stratégiai” és „taktikai” prospekció elnevezést lehet alkalmazni — azt mondhatjuk, hogy ebben az első kutatási időszakban mi a stratégiai fázist befejeztük és előkészítettük a taktikai fázist. A második kutatási fázis feladata a felismert indikációkat, a határozott elemdúsulási tendenciákat, az anomália-területeket részletesebben megismerni.

A munka megindulásakor az volt az alapelvünk, hogy tájékoztató jellegű kutatási eredményeinket csak akkor tudjuk kellő kritikával értékelni és a talált nyomelemdúsulások perspektíváit felmérni, ha azok okait, a dúsító tényezőt sikerül felismernünk. Összegeznünk kellett tehát már az induláskor azokat az ismereteket, amelyek a dúsító tényezők felismerését elősegítették és fel kellett kutatnunk az irodalomban található ritkaelem-dúsulások jellegzetes példáit analógiák felismerése céljából. Ezeket az előtanulmányokat összegezve 1967-ben egy kis kézikönyvben közre is adtuk („*A ritka elem dúsulások felismerésének alapelvei*”).

Most, a stratégiai kutatási fázis befejezésekor, korábbi ismereteinket három irányban egészítjük ki: 1. ismertetjük azokat a kutatási módszereket, amelyeket alkalmaztunk, illetve továbbfejlesztettünk, 2. kiegészítjük a világ-irodalomból gyűjtött adatokat az egyes elemek hazai dúsulására vonatkozó új ismereteinkkel, 3. korszerűsítjük az 1965-ig feldolgozott irodalmi összesítéseket a legújabb irodalom adatainak beépítésével.

Ha munkánk során csak ritkafém-prospekció lett volna az egyedüli cél, akkor a geokémiai prospekciós módszerek teljes fegyvertárát kellett volna alkalmaznunk azokon a kiválasztott területeken, ahol ritkaelem-indikációt már régebben ismertünk, vagy elméleti alapon remélhattünk. Mi ennél többet reméltünk elérni azáltal, hogy az ország földtani képződményeinek geokémiai jellemzését adva az alapismeretek olyan szintjét érjük el, ami a további kutatások általános alapjául szolgálhat. Munkánk kezdetén úgy gondoltuk, hogy csak a konvencionális „ritkaelemek” előfordulására összpontosítsuk figyel-

münket. Később vizsgálatainkat az egyéb mikroelemekre és az ércképző elemekre is kiterjesztettük. Vizsgálati körünk kiszélesítését az indokolta, hogy a ritkafémek genetikájának tisztázásánál elméleti segítséget nyújt az elem- és ásványasszociációk teljes ismerete, továbbá az elemkorrelációk vizsgálata. A ritkafém-dúsulások gazdaságos értékesítésének lehetősége is módosulhat, ha ismerjük az egyéb elemek és a járulékos elemek jelenlevő mennyiségeit is.

A kezdetben ritkaelem-kutatásnak nevezett programot tehát egyre inkább általános területi geokémiai kutatássá alakítottuk, melynek végső célkitűzése természetesen nem változott, sőt ez a módosítás még teljesebben szolgálja azt.

I. ELMÉLETI BEVEZETÉS

Geokémiai kutatómunkánk során fő feladatunk volt a ritkaelemek és mikroelemek, elemasszociációk elterjedésének és főként dúsulásának vizsgálata az ország fontosabb képződménytípusaiban.

1. A „RITKAELEM” FOGALMA

A „ritkaelem” fogalom alatt a geokémikusok, a kinyerésével foglalkozó vegyészek, a közgazdászok és végül a felhasználók nagyjából ugyanazokat az elemeket értik, mégis definíciójukat a maguk szemszögéből alakították ki. Ezért érdemes a különböző fogalmi meghatározásokat áttekinteni és a geokémiai definícióval összehangolni.

a) *Geokémiai meghatározás*

Geokémiailag a ritkaelemek nem jelentenek kémiai tulajdonságaik alapján körülhatárolható elemcsoportot, a periódusos rendszer különböző oszlopai-ban és sorai-ban találhatók. Fogalmi meghatározásuk az évtizedek folyamán történelmi fejlődésen ment keresztül, különösen, ha a ritkaelemként való megjelölésük nem geokémiai alapon, hanem technikai alkalmazásuk alapján történt. Sok esetben ellentmondás is van a geokémiai értelemben vett ritkaelemek fogalma és a gyakorlati felhasználásuk alapján „ritkának” mondott elemek között. Sokat említett példa erre az arany, mely földkéregbeli gyakorisága szerint a ritkaelemek közé tartozik ugyan, de ezt a régi idők óta ismert és használt nemesfémet mégis szokatlan volna „ritkaelem”-nek nevezni.

A ritkaelem fogalma geokémiai értelemben szorosan összefügg az elem földkéregbeli gyakoriságával. Általánosan elfogadott elv, hogy a 200 g/t klark-értéknél kisebb földkéregbeli átlag-előfordulású elemek közül azokat tekintjük szorosabb értelemben vett ritkaelemnek, melyek jelentős helyi dúsulást nem mutatnak. A ritkaelemek kis mennyiségben való átlagos előfordulása, továbbá szóródásra való hajlama atomszerkezetükkel hozható kapcsolatba, miután a gyakoriság a mag stabilitásától, a szóródásra való hajlam viszont inkább az elektronhéj szerkezetétől függ.

A mag stabilitása nagyjából a rendszám növekedésével párhuzamosan csökken. Kisebb ingadozásoktól eltekintve a stabilitás megközelítőleg fordítva arányos a magtöltés (rendszám) hetedik hatványával.

A periódusos rendszer első 26 eleme között fordul elő az a 10 főelem, mely a földkéreg összetételében döntő szerepű. Ezek nagy gyakorisága magjaik jelentős stabilitására utal. A 26 elem közül további 8 a 200 g/t gyakoriságot valamivel meghaladó mikroelemnek tekintendő. A fennmaradó 8 elem közül 3 nemesgáz és 5 tekinthető a mi beosztásunk szerint ritkaelemnek.

A 26-os rendszámától az 56-os rendszámig 1000 g/t gyakoriságot meghaladó elem már nem található, mindössze néhány mikroelem tartozik még ebbe a kategóriába. Az 56-os rendszámától felfelé haladva minden elem a ritkaelemek csoportjába tartozik és a 83-as rendszámától kezdve az elemeknek már olyan kicsi a magstabilitása, hogy nincs is stabil izotópjuk, természetes radioaktivitást mutatnak.

A magstabilitáson kívül egyéb tapasztalati tényt is felhasználtak az elemek gyakoriságának értelmezésére. Így például: az ODDÓ—HARKINS szabályt, mely a páros rendszámú elemek nagyobb elterjedésére mutat rá. Hasonló tapasztalati tény az, hogy a 4-gyel maradék nélkül osztható tömegszámú izotópok, az ún. 4q típusú izotópok a leggyakoribbak és a földkéreg felső részének mintegy 86,5%-át alkotják.

Az atommag szerkezetére, felépítésére, továbbá stabilitására vonatkozóan a legtöbb gyakorlati felvilágosítást talán az ún. atomfizikai „mágikus számok” adják. Már mintegy 40 év előtt mutatott rá GOEPPERT és MAYER arra, hogy az atommagok különösképpen stabilok, ha bennük a protonok vagy neutronok száma:

$$2, 8, 20, 50 \text{ vagy } 82,$$

illetve a neutrons szám 126. Példa erre a ${}^4_2\text{He}$, a ${}^{16}_8\text{O}$, a ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ stb. izotópok, melyek elterjedtsége — stabilitásuknak megfelelően — viszonylag nagy.

Az atommagban olyan — az elektronhéjakhoz hasonló — szerkezet létét kell feltételeznünk, amelyben minden héjra csak meghatározott számú proton, illetve neutron kerülhet. Ha a neutronok, illetve protonok száma a héjban eléri a maximális lehetőséget, a héj lezárt. Tehát az atommag belső szerkezetében — a neutronok és protonok beépülését tekintve — az elektronburokéhoz hasonló periodicitást kell feltételeznünk. Az energiaállapotok az atommag esetében is éppen úgy kifejezhetők termsorozatokkal, a *Pauli*-elv is hasonlóan érvényes, mint a burok héjszerkezetében, az összefüggések azonban a mag esetében lényegesen bonyolultabbak.

A legstabilabbak tehát a betöltött, lezárt héjjal rendelkező magok. Ennek alapján értelmezhető a három ritka-, ill. könnyűelem természetes izotópjainak; a ${}^6_3\text{Li}$, ${}^9_4\text{Be}$, ${}^{10}_5\text{B}$ és ${}^{11}_5\text{B}$ -nak viszonylagos instabilitása. A könnyű atommagok két első termsorozatában a pályák telítettsége ugyanis a következőképpen írható fel:

<i>term</i>	<i>1s</i>	<i>2p</i>
protons szám	2	6
neutrons szám	2	6
a mag összes protonjainak száma	2	8

A 2 és a 8 az első két „mágikus szám” és valóban meg is felel a ${}^4_2\text{He}$ és a ${}^{16}_8\text{O}$ stabil magoknak. Ezzel szemben a ${}^6_3\text{Li}$, ${}^9_4\text{Be}$, ${}^{10}_5\text{B}$ és ${}^{11}_5\text{B}$ magok második héja telítetlen; közülük különösen ritka a berillium és a bór a földkéregben (6 g/t, illetve 3 g/t). Ez azt mutatja, hogy a magnak a második héj telítetlenségéből származó instabilitása különösen akkor lép előtérbe, ha a héj telítettségéhez szükséges részecskének körülbelül a fele van jelen.

A további pályák kiépülésénél a viszonyok egyre bonyolultabbakká válnak, mégis a fenti megfontolások alapján az igen ritka magok csekély stabilitása többnyire indokolható.

Ha áttekintjük a földkéreg 200 g/t-nál ritkább elemeit és gyakoriságuk csökkenő sorrendjében rendezzük őket, akkor túlnyomó többségben a harmadik nagyságrendi csoportba kerülnek (a közönséges hőmérsékleti határok között légnemű halmazállapotú elemeket a felsorolásból kihagytuk):

a) 200–100 g/t földkéregbeli gyakoriságúak: V, Zr, Cu, Rb, vagyis összesen 4 elem.

b) 100–10 g/t földkéregbeli gyakoriságúak: Li, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Nb, Sn, Cs, La, Ce, Nd és Pb, vagyis összesen 13 elem.

c) 10 g/t-nál kisebb földkéregbeli gyakoriságúak: Be, B, Sc, Ge, As, Se, Br, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, J, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Th és U, vagyis összesen 41 elem.

Ez a besorolás, mint látható, nem teljesen egyértelműen utalja az általánosan „ritkának” nevezett elemeket a harmadik csoportba, mert például az első csoportba került Zr-t, vagy a második csoportban levő Ga-t, Nb-t stb. sokkal inkább „ritkaelem”-nek tekintjük, mint például a harmadik csoportban levő Au-t és Ag-t.

Ahhoz, hogy egy elemet ritkaelemnek tekintsünk, földkéregbeli csekély átlagos gyakoriságán kívül az is szükséges, hogy ne képezzen telopszerű előfordulást, ne legyen jelentékeny helyi dúsulása, vagyis eloszlása viszonylag egyenletes legyen. A helyi dúsulás különösen olyan elemnél tekinthető jelentősnek, mely hajlamos önálló ásvány képzésére. A szórt elemek rendszerint idegen ásványokban, helyettesítés formájában, elemrejtésben, valamely képződ-ményben adszorpció révén kötve, járulékos nyomásványként stb. fordulnak elő.

Míg az elemek általános gyakoriságát — az előzőekben vázolt módon — az atommag-szerkezeti stabilitással lehet értelmezni, addig az önálló ásvány képzésére és jelentékeny dúsulásra való hajlamukat inkább kémiai tulajdonságaik, illetve a kémiai tulajdonságokat megszabó elektronhéj szerkezete befolyásolja.

A GOLDSCHMIDT beosztásán alapuló, de azt finomító SZÁDECZKY-féle geofázis-rendszer szerint a 200 g/t-nál kisebb klarkértékű elemek (a gáz halmazállapotú elemeket ismét mellőzve) a következőképpen csoportosíthatók:

sziderofil elemek: Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt és Au;

szulfokalkofil elemek: Cu, Ag, Cd, Hg, As, Se, Sb, Bi és Te;

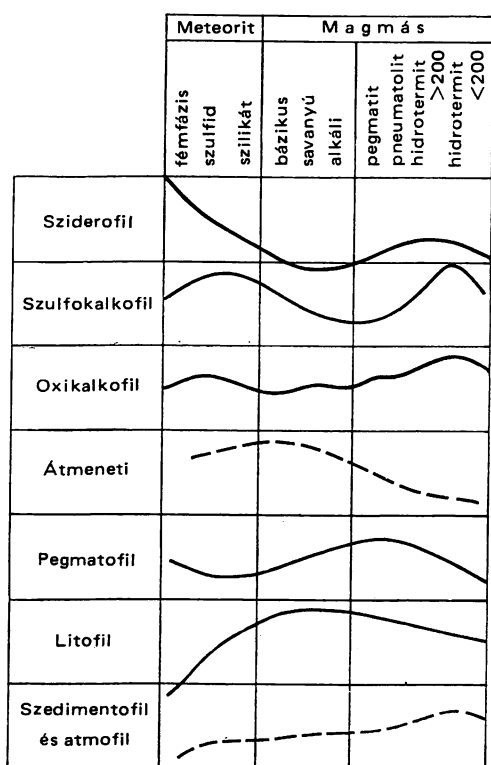
oxikalkofil elemek: Zn, Ga, Ge, In, Sn, Tl és Pb;

könnyű pegmatofil elemek: Sc és V;

pegmatofil elemek: Y, Zr, Nb, Mo, ritka földfémek, Hf, Ta, W, Th és U;

litofil elemek: Li, Be, Cs, Rb;

szedimentofil elemek: B, Br és J.



1. ábra. Az elemcsoportok geofázisok szerinti gyakorisága SZÁDECZKY-KARDOSS E. nyomán

Megjegyzendő, hogy a változó vegyértékű elemek különböző alakjai különböző csoportba tartozhatnak.

A mélyebb övekben dúsuló sziderofil és szulfokalkofil elemek gyakorisága a külső földkéregben természetesen kicsi (vonatkozik ez különösen a platinafémekre). Ez is egyik oka egyes ritkaelemek földkéregbeli kis gyakoriságának.

SZÁDECZKY az elemcsoportoknak geofázisonkénti gyakoriságát szemléletesen ábrázolja (az egyes csoportok gyakorisági változását áttekinthetővé tette) (1. ábra). Az eloszlási görbék lefutása újabb magyarázatot nyújt egyes elemcsoportok viszonylagos ritkaságára. Azok az elemcsoportok, melyeknek egyik geofázisban sincs éles maximuma, inkább tekinthetők „ritkának”, mint azok, melyeknek valamelyik geofázisban kifejezett maximuma van, tehát ott jelentősen dúsulnak. Ez a megállapítás azonban nem általános érvényű, mert sok „ritka” elemnek van helyi dúsulása. A „ritkaelem”-ként való megjelölésre az elmondottak alapján tehát adottak az irányelvek, éles határt

mégsem tudunk vonni a szoros értelemben vett ritkaelemek és az esetenként „ritkának” minősülő elemek között. Főként az elem technikai hasznosíthatósága, a keresettsége, az ehhez viszonyított kis előfordulása és az ezekből kialakuló világpiaci ára, továbbá a konvenció az, ami eldönti, hogy a felsorolt elemek közül jelenleg melyeket tekintjük „ritkának”. Mondandónkat talán SCSEBINA találó szavaival fejezhetnénk be: „... a ritkaelem fogalma máig is meglehetősen feltételes és határozatlan, függvénye a földtani kutatás mindenkori állásának, a kutatások helyzetének, a technikai és gazdasági fejlettségnek; emellett a földkéregben aránylag kis mennyiségben található elemek felhasználásának mértékétől is függ.”

A problémákat leegyszerűsítve a továbbiakban tehát a ritkaelemek kategóriájába soroljuk a 200 g/t földkéregbeli gyakoriság alatt maradó elemeket, tekintet nélkül a „ritkaság” nem egyértelmű meghatározására. Nem tekintjük kutatási területünkön kívül állónak azokat az elemeket sem, melyek ebbe a gyakorisági kategóriába esnek ugyan, de felhasználásuk hosszú múltra tekint vissza, és ezért nem szokás őket azok közé a ritkaelemek közé sorolni, melyeket a mai korszerű ipar hasznosít (ilyenek például: Au, Ag, Hg, Cu stb.).

b) *A ritkafém fogalmának technológiai (ipari) meghatározása*

Irányadónak az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság keretében működő Ritkafém Tárcaközi Koordináló Bizottság meghatározását fogadjuk el, melyet a „*Ritka- és szórványfém szükségletek kielégítésének módzatai*” c. OMFB tanulmányban 1969-ben fektettek le. E tanulmány bevezetőjében a ritkafém-fogalomkör meghatározásánál a már ismertetett geokémiai tényező-kön kívül öt másik tényezőt is figyelembe vettek az elem „ritkafém” mivoltának megítélésénél:

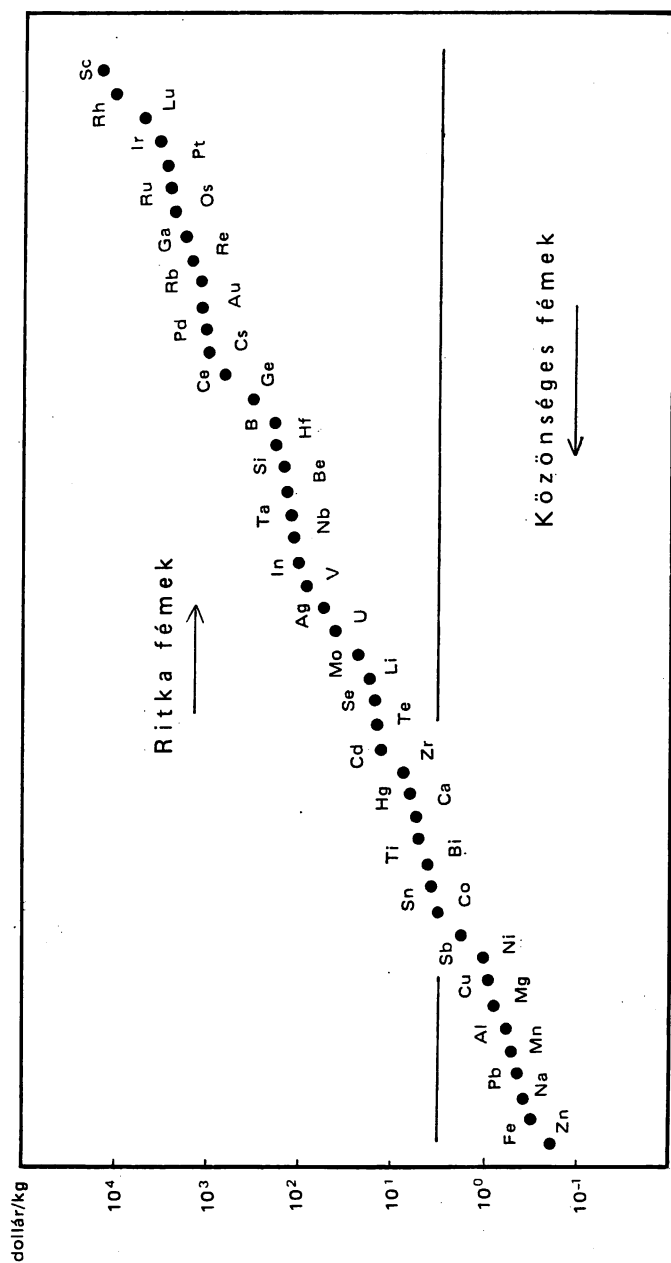
1. a hozzáférhetőséget, mely egyrészt függ a művelésre alkalmas méretű érckészlettől, másrészt a bányatermék könnyű dúsíthatóságától;
2. az előállítási és feldolgozási technológia bonyolultságát;
3. a fém iránt megnyilvánuló kereslet mértékét;
4. a termelt mennyiséget;
5. a fém ismert értékes tulajdonságait és a fémmel szemben támasztott minőségi (főként tisztasági) követelményeket.

Mindezen tényezők együttes hatásának figyelembevételével sorolható egy adott fém a közönséges vagy a ritkafémek csoportjába. A felsorolt tényezők kölcsönhatásának eredménye, vagyis a fém „ritkasága” a világpiaci ár a v a l mérhető le egyértelműen. A 2. ábra az egyes fémek dollár/kg árát tünteti fel az említett OMFB tanulmány alapján. A közönséges és a ritkafémek közötti elválasztó vonalat VÁRHEGYI Gy. és szerzőtársai (1969) a kg-onkénti 3 dolláros világpiaci árnál húzták meg.

A gyakorlati élet által kialakított fenti meghatározással a geokémikus is egyetérthet, hiszen az áralakulást megszabó tényezők között a geokémiai tényezők is jelentős szerepet játszanak. SZÁDECZKY-KARDOSS E. egy freibergi előadásban (1959) erre az összefüggésre már felhívta a figyelmet, bemutatva egy grafikus összefüggést a klarkértékek és a dollár árak között. Ábrájából még az is leolvasható, hogy a ritkaelemek közül is a legdrágábbak a pegmatofil elemek, közepes árszintbe tartoznak a litofil, oxikalkofil és sziderofil elemek és viszonylag a legolcsóbbak a szulfokalkofil, továbbá a szedimentofil ritkaelemek. Az árkülönbségeket az indokolja, hogy a kitermelhetőségük, illetve a kitermelés költségeiben lényeges különbség van, például a szulfokalkofil ritkaelemek a hidrotermális ércek kísérő ritkaelemeiként a színesérc-feldolgozás melléktermékei, ezért viszonylag olcsón kinyerhetők.

c) *A ritkafém fogalom értelmezése a felhasználók nézőpontjából*

A felhasználók a fogalmi meghatározásukban azokat a nagyon értékes fizikai, kémiai, technológiai sajátságokat emelik ki, melyekkel általában — és nem egyszer kizárólagosan is — csak a ritkafémek rendelkeznek. Kiragadva néhány ilyen sajátságot: nagy olvadáspontú ötvözők, híradástechnikai anyagok (félvezetők, tranzisztorok), reaktortechnikai fémek, vákuumtechnikai fémek, fényelektromos anyagok stb. Ezek a sajátosságok részben magyszerkezeti, részben elektronszerkezeti, részben kristályszerkezeti felépítésre vezethetők vissza. A sajátosságot előidéző tényező szerint tehát ezek a tulajdonságok a rendszám függvényében vagy monoton változnak, vagy periodicitást mutatnak, vagy a rendszámától független módon alakulnak.



2. ábra. A ritkafémek világpiaci árának alakulása VÁRHEGYI Gy. (1969) szerint

Bizonyos ritkafém-technológiai sajátosságok és egyes geokémiai elemcsoportok között összefüggést találtunk. Például a fényelektromos sajátságú elemek a szulfokalkofil csoportba, a félvezető tulajdonsággal rendelkező elemek az oxikalkofil csoportba tartoznak (természetesen a nagy tisztaságú Si kivétel), a vakuumtechnikában alkalmazott getter-anyagok (pl. Ta, Ti, Zr, Nb) a pegmatofil ritkaelemek csoportjából kerülnek ki. A geokémiai elemcsoportokra jellemző sajátosságok természetesen elektronhő-tényezőkön alapulók.

2. MIKROELEMEEK

Ebbe a kategóriába soroljuk a 200 g/t és 1000 g/t közötti földkéregbeli gyakoriságú elemeket. Azáltal, hogy vizsgálataink folyamán a mikroelemeket is tekintetbe vettük, tulajdonképpen rendszeresen kiterjesztettük figyelmünket az összes elemre, kivéve a kőzetalkotó főelemeket, melyeket csak egyes esetekben vizsgáltunk. A munkánk jellegét tekintve természetesen nem foglalkozunk az atmofil elemekkel, és módszertani okokból nem fordíthattunk figyelmet a halogénekre (kivéve a F-t), a kénre, és ritkábban vizsgáltuk a foszfort és a karboniumot.

A mikroelemek csoportjából tehát jelen összeállításunkban főként csak a F-ral foglalkozunk.

3. A RITKA- ÉS MIKROELEMEEK GYAKORISÁGA A FÖLDKÉREG FONTOSABB KÉPZŐDMÉNYEIBEN

1960-ban a koppenhágai földtani kongresszuson M. FLEISCHER és E. C. T. CHAO rámutatott arra, hogy a CLARKE és WASHINGTON által közzétett gyakorisági értékeket ismét revízió alá kell venni az újabb elemzési adatok figyelembevételével. Felhívták a figyelmet a felmerülő nehézségekre, melyek főként abból adódnak, hogy egyrészt nagyon sok megbízható elemzés alapján minél pontosabban meg kell adni az egyes kőzettípusokban az átlagos elemelőfordulásokat, másrészt az így nyert gyakorisági adatokat a földkéreg átlagára való átszámításnál csak olyan arányban szabad figyelembe venni, amilyen arányban az egyes kőzettípusok a földkéregben valóban előfordulnak.

Az azóta eltelt években a probléma első részének megoldására történt néhány jelentős lépés, amennyiben két új, összefoglaló adatsor látott napvilágot. A probléma második részének megoldásától azonban sokak véleménye szerint még messze vagyunk, sőt BARTH (1961) pesszimista megítélése szerint csak kőzetgenetikai szemléletünk (a régi *Rosenbush*-iskola szemlélete) gyökeres átalakulása után kezdetünk eredményesen foglalkozni az adatoknak a földkéreg egészére vonatkoztatható átlagolásával. Nyilvánvaló az is, hogy a napjainkban folyó mélytengeri kutatások adatai, továbbá az új földtani—tektonikai modell a gyakorisági értékeket módosítani fogja.

Tekintsük át tehát a ritkaelemek kőzettípusonkénti gyakorisági adatait, majd a földkéreg-átlagokra vonatkozó adatok fejlődését.

**A ritka- és mikroelemek gyakorisága (g/t-ban)
a magmás kőzetekben TUREKIAN és WEDEPOHL (1961) szerint**

Elem	Rend- szám	Ultrabázisos	Bazaltos	Ca-dús	Ca-szegény	Szienitek
		kőzetek		gránitok		
1	2	3	4	5	6	7
Li	3	0,X	17	24	40	28
Be	4	0,X	1	2	3	1
B	5	3	5	9	10	9
F	9	100	400	520	850	1200
P	15	220	1100	920	600	800
Sc	21	15	30	14	7	3
V	23	40	250	88	44	30
Cr	24	1600	170	22	4,1	2
Mn	25	1620	1500	540	390	850
Co	27	150	48	7	1	1
Ni	28	2000	130	15	4,5	4
Cu	29	10	87	30	10	5
Zn	30	50	105	60	30	130
Ga	31	1,5	17	17	17	30
Ge	32	1,5	1,3	1,3	1,3	1
As	33	1	2	1,9	1,5	1,4
Se	34	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Br	35	1	2,6	4,5	1,3	2,7
Rb	37	0,2	30	110	170	110
Sr	38	1	465	440	100	200
Y	39	0,X	21	35	40	20
Zr	40	45	140	140	175	500
Nb	41	16	19	20	21	35
Mo	42	0,3	1,5	1,0	1,3	0,6
Pd	46	0,12	0,02	0,00X	0,00X	?
Ag	47	0,06	0,11	0,05	0,03	0,0X
Cd	48	0,X	0,22	0,13	0,13	0,13
In	49	0,01	0,22	0,0X	0,26	0,0X
Sn	50	0,5	1,5	1,5	3	X
Sb	51	0,1	0,2	0,2	0,2	0,X
J	53	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cs	55	0,X	1,1	2	4	0,6
Ba	56	0,4	330	420	840	1600
La	57	0,X	15	45	55	70
Ce	58	0,X	48	81	92	161
Pr	59	0,X	4,6	7,7	8,8	15
Nd	60	0,X	20	33	37	65
Sm	62	0,X	5,3	8,8	10	18
Eu	63	0,X	8	1,4	1,6	2,8
Gd	64	0,X	5,3	8,8	10	18
Tb	65	0,X	0,8	1,4	1,6	2,8
Dy	66	0,X	3,8	6,3	7,2	13
Ho	67	0,X	1,1	1,8	2,0	3,5
Er	68	0,X	2,1	3,5	4,0	7,0
Tm	69	0,X	0,2	0,3	0,3	0,6
Yb	70	0,X	2,1	3,5	4,0	7,0
Lu	71	0,X	0,6	1,1	1,2	2,1
Hf	72	0,6	2,0	2,3	3,9	11
Ta	73	1,0	1,1	3,6	4,2	2,1
W	74	0,77	0,7	1,3	2,2	1,3

1	2	3	4	5	6	7
Au	79	0,006	0,004	0,004	0,004	0,00X
Hg	80	0,0X	0,09	0,08	0,08	0,0X
Tl	81	0,06	0,21	0,72	2,3	1,4
Pb	82	1	6	15	19	12
Bi	83	?	0,007	?	0,01	?
Th	90	0,004	4	8,5	17	13
U	92	0,001	1	3,0	3,0	3,0

a) *Turekian- és Wedepohl-féle gyakorisági adatok*

TUREKIAN és WEDEPOHL (1961) az összegyűjtött gyakorisági adatokat három nagy képződménycsoport szerint rendezte: magmás kőzetek, üledékes kőzetek és mélytengeri üledékek.

Magmás kőzet címszó alatt a csoportosítást, illetve az irodalomban található értékek átlagolását ultrabázisos, bázisos (bazaltos), gránitos és intermedier (szienites) kőzettípusokra végezték el. A gránitos kőzettípuson belül megkülönböztették a nagy Ca-tartalmú kőzeteket (ezek főleg a granodioritok) és a kis Ca-tartalmú változatokat (ideális gránitok) (1. táblázat).

Az üledékes kőzetek adatait három csoportba gyűjtve és átlagolva adják meg: agyagos, homokos és karbonátos kőzetek csoportja (2. táblázat). Ezzel a beosztással a *Kay*-féle degradációs sorrendet követték. A mélytengeri üledékek két főcsoportjának a karbonátos és agyagos csoportot tekintik.

A Ru, Rh, Te, Re, Os, Ir, Pt-ra és részben a Bi- és Pd-ra vonatkozó irodalmi adatokat a szerzők bizonytalanoknak ítélték, így ezekre az elemekre vonatkozóan nem tüntettek fel gyakorisági átlagértékeket.

b) *Vinogradov-féle gyakorisági adatok*

VINOGRADOV 1962-ben a legújabb irodalmi adatokkal kiegészítve átdolgozta 1956-ban összegyűjtött elemgyakorisági táblázatát. Az egyes irodalmi adatokat oly mértékben vette figyelembe, mely megfelelt a vizsgálati módszer megbízhatóságának.

Az összehasonlítás megkönnyítésére 3. táblázatunkban a *Vinogradov*-féle adatokat, melyeket a szerző eredetileg %-ban adott meg, g/t-ban közöljük.

A táblázat utolsó két helyére írtuk a Te-ra és Re-ra vonatkozó adatokat, melyek csak VINOGRADOV táblázatán szerepelnek, TUREKIAN és WEDEPOHL nem említi.

A közel egyidőben, de egymástól függetlenül megjelent gyakorisági értékeket néhány főbb képződményre vonatkozóan a 4. táblázaton hasonlítjuk össze. Az összevetésből látható, hogy a legnagyobb eltérések az ultrabázitoknál vannak, jelezvén azt, hogy az adatok ezen kőzetfajtáknál még igen hiányosak. A *-gal jelzett értékek esetében egy, a **-gal jelzeteknél két nagyságrendnyi eltérés van a két összeállítás között. Különösen eltérnek a Ta adatai (ultrabázisos kőzeteknél több mint két nagyságrend).

Az üledékes kőzeteknél nagyságrendi eltérés ugyan már alig fordul elő, a VINOGRADOV-táblázat értékei azonban a legtöbb elemre vonatkozóan na-

**A ritkaelemek gyakorisága (g/t-ban) üledékes kőzetekben és mélytengeri üledékekben
TUREKIAN és WEDEPOHL (1961) szerint**

Elem	Rend- szám	Agyagos	Homokos	Karbonátos	Karbonátos	Agyagos
		üledékes kőzetek			mélytengeri üledékek	
1	2	3	4	5	6	7
Li	3	66	15	5	5	57
Be	4	3	0,X	0,X	0,X	2,6
B	5	100	35	20	55	230
F	9	740	270	330	540	1300
P	15	700	170	400	350	1500
Sc	21	13	1	1	2	19
V	23	130	20	20	20	120
Cr	24	90	33	11	11	90
Mn	25	850	X0	1100	1000	6700
Co	27	19	0,3	0,1	7	74
Ni	28	68	2	20	30	225
Cu	29	45	X	4	30	250
Zn	30	95	16	20	35	165
Ga	31	19	12	4	13	20
Ge	32	1,6	0,8	0,2	0,2	2
As	33	13	1	1	1	13
Se	34	0,6	0,05	0,08	0,17	0,17
Br	35	4	1	6,2	70	70
Rb	37	140	60	3	10	110
Sr	38	300	20	610	2000	180
Y	39	26	40	30	42	90
Zr	40	160	220	19	20	150
Nb	41	11	0,0X	0,3	4,6	14
Mo	42	2,6	0,2	0,4	3	27
Pd	46	?	?	?	?	?
Ag	47	0,07	0,0X	0,0X	0,0X	0,11
Cd	48	0,3	0,0X	0,035	0,0X	0,42
In	49	0,1	0,0X	0,0X	0,0X	0,08
Sn	50	6,0	0,X	0,X	0,X	1,5
Sb	51	1,5	0,0X	0,2	0,15	1,0
J	53	2,2	1,7	1,2	0,05	0,05
Cs	55	5	0,X	0,X	0,4	6
Ba	56	580	X0	10	190	2300
La	57	92	30	0,X	10	115
Ce	58	59	92	11,5	35	345
Pr	59	5,6	8,8	1,1	3,3	33
Nd	60	24	37	4,7	14	140
Sm	62	6,4	10	1,3	3,5	38
Eu	63	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Gd	64	6,4	10	1,3	3,8	38
Tb	65	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Dy	66	4,6	7,2	0,9	2,7	27
Ho	67	1,2	2,0	0,3	0,8	7,5
Er	68	2,5	4,0	0,5	1,5	15
Tm	69	0,2	0,3	0,04	0,1	1,2
Yb	70	2,6	4,0	0,5	1,5	15
Lu	71	0,7	1,2	0,2	0,5	4,5
Hf	72	2,8	3,9	0,3	0,41	4,1
Ta	73	0,8	0,0X	0,0X	0,0X	0,X
W	74	1,8	1,6	0,6	0,X	X

1	2	3	4	5	6	7
Au	79	0,00X	0,00X	0,00X	0,00X	0,00X
Hg	80	0,4	0,03	0,04	0,0X	0,X
Tl	81	1,4	0,82	0,0X	0,16	0,8
Pb	82	20	7	9	9	80
Bi	83	?	?	?	?	?
Th	90	12	1,7	1,7	X	7
U	92	3,7	0,45	2,2	0,X	1,3

gyobbak. Az eltérés oka valószínűleg az, hogy míg TUREKIAN és WEDEPOHL az adatok átlagolásánál a karbonátos kőzeteket vették nagyobb arányban számításba, addig VINOGRADOV a nyomelemekben gazdagabb agyagos és homokos üledékeket szerepeltette nagyobb súllyal a középérték-számításnál.

A gránitos kőzeteknél a legjobb az egyezés, ami érthető is, hiszen a legtöbb nyomelemvizsgálattal a gránitokról rendelkezünk. Eltérés még leginkább a Sc-nál van, bár nagyságrendi különbség itt sem mutatkozik.

c) A ritka- és mikroelemek földkéregbeli gyakorisága

Az elemek földkéregbeli eloszlásának meghatározását a múlt század vége óta ismételten napirendre tűzték. Az első számításokat F. W. CLARKE amerikai vegyész végezte, majd később (1924) H. S. WASHINGTON-nal együtt közölt gyakorisági adatai napjainkig figyelemre méltó alapadatnak tekinthetők.

Több elem földkéregbeli gyakorisági adatai az évtizedek folyamán jelentősen módosultak. A módosulást több tényező indokolja. A kémiai elemzések száma jelentősen megnövekedett és a módszerek fejlődésével az adatok megbízhatóbbá váltak.

Lényegesen befolyásolja a gyakorisági adatokat az is, hogy a földkéreg felépítését és a figyelembe vett kéregvastagságot az egyes kutatók hogyan számították.

CLARKE és WASHINGTON a földkéreg vastagságát 16 km-nek vették, az újabb szerzők a kéregvastagságot a Mohorovičić-felületig számítják, ami átlagosan 35 km-es kéregvastagságot jelent. A kéreg becslhető összetétele is módosul azáltal, hogy megváltozott a figyelembe vett vastagság, mert így jelentősen megnőtt a bazaltos kőzetek aránya.

Módosult a földkéreg összetételére vonatkozó vélemény is. CLARKE és WASHINGTON szerint a földkéreg 95%-át magmás (és metamorf) kőzetek, 5%-át üledékes kőzetek építik fel. Az üledékes kőzetek 4%-a pala, 0,75%-a homokkő és 0,25%-a mészkő. A magmás kőzetek és üledékes kőzetek aránya végső soron a későbbi szerzők számításainál sem módosult lényegesen. Így például A. POLDERWAART (1955) szerint a kéreg — beleértve az óceáni területeket is — 6% üledékes kőzetet tartalmaz. Módosult azonban a felfogás a bazaltok és savanyú kőzetek arányáról, így VINOGRADOV a savanyú és bázisos kőzetek arányát 2:1-nek vette, TAYLOR szerint ugyanaz az arány 1:1. E felfogásbeli különbségből az adódik, hogy az egyes szerzők által javasolt földkéreg-gyakorisági adatok azokra az elemekre, amelyek mindkét közzétípusban előfordulnak, a különböző szerzők táblázataiban elég jól egyeznek; azokra

VINOGRADOV (1962) gyakorisági adatai g/t-ban megadva

Elem	Rend- szám	Ultrabázisos kőzetek (dunit)	Bázisos kőzetek (bazalt, gabbró)	Semleges kőzetek (diorit, andezit stb.)	Savanyú kőzetek (gránit, granodiorit)	Üledékes kőzetek (átlag)
1	2	3	4	5	6	7
Li	3	0,5	15	20	40	60
Be	4	0,2	0,4	1,8	5,5	3
B	5	1	5	15	15	100
F	9	100	370	500	800	500
P	15	170	1400	1600	700	770
Sc	21	5	24	2,5	3	10
V	23	40	200	100	40	130
Cr	24	2000	200	50	25	100
Mn	25	1500	2000	1200	600	670
Co	27	200	45	10	5	20
Ni	28	2000	160	55	8	95
Cu	29	21	100	35	20	57
Zn	30	30	130	72	60	80
Ga	31	2	18	20	20	30
Ge	32	1	1,5	1,5	1,4	2
As	33	0,5	2	2,4	1,5	6,6
Se	34	0,05	0,05	0,05	0,05	0,6
Br	35	0,5	3,0	4,5	1,7	6
Rb	37	2	45	100	200	200
Sr	38	10	440	800	300	450
Y	39	—	21	—	34	30
Zr	40	30	100	260	200	200
Nb	41	1	21	20	20	20
Mo	42	0,2	1,4	0,9	1	2
Pd	46	0,12	0,02	—	0,01	—
Ag	47	0,05	0,1	0,07	0,05	0,1
Cd	48	0,05	0,19	—	0,1	0,3
In	49	0,016	0,22	—	0,26	0,05
Sn	50	0,5	1,5	—	3	10
Sb	51	0,1	1	0,2	0,26	2
Te	52	0,001	0,001	0,001	0,81	0,01
J	53	0,01	0,5	0,3	0,4	1
Cs	55	0,1	1	—	5	12
Ba	56	1	300	650	830	800
La	57	—	27	—	61	41
Ce	58	—	4,5	—	100	51
Pr	59	—	4	—	12	5
Nd	60	—	21	—	46	23
Sm	62	—	5	—	9	6,5
Eu	63	0,01	1	—	1,5	1
Gd	64	—	5	—	9	6,5
Tb	65	—	0,8	—	2,5	0,9
Dy	66	0,06	2	—	6,7	4,5
Ho	67	—	1	—	2	1
Er	68	—	2	—	4	2,5
Tm	69	—	0,2	—	0,3	0,25
Yb	70	—	2	—	4	3
Lu	71	—	0,6	—	1	0,7
Hf	72	0,1	1	1	1	6

1	2	3	4	5	6	7
Ta	73	0,018	0,48	0,7	3,5	3,5
W	74	0,1	1	1	1,5	2
Re	75	—	0,0007	—	0,0006	—
Au	79	0,005	0,004	—	0,004	0,001
Hg	80	0,01	0,09	—	0,08	0,4
Tl	81	0,01	0,2	0,5	1,5	1
Pb	82	0,1	8	15	20	20
Bi	83	0,001	0,007	0,01	0,01	0,01
Th	90	0,005	3	7	18	11
U	92	0,007	0,5	1,8	3,5	3,2

az elemekre viszont, melyek főként az egyik vagy másik közettípusban fordulnak elő, nagyobb eltérések tapasztalhatók.

A mi szempontunkból érdektelen a hidroszféra és atmoszféra jellemző elemeinek klarkértékeiben mutatkozó eltérés, ami abból adódik, hogy egyes szerzők csak a szilárd földkéregre vonatkozó elemzéseket átlagolták, mások a földkéreg egészéhez tartozónak tekintik a hidro-, bio- és atmoszférát.

Az 5. táblázatban feltüntetjük a különböző szerzők szerinti földkéregbeli gyakorisági értékeket.

A ritka- és mikroelemeket a különböző képződményekben való dúsulási tendenciájuk alapján két főcsoportban tárgyalhatjuk: az inkább savanyú kőzetekben dúsuló és az inkább bázisos kőzetekben dúsuló elemek csoportjában. Savanyú kőzetekben dúsulnak: Li, Be, B, F, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Zn, Sn, Sb, Cs, La, Ce (és ritka földfémek), Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U. Bázisos kőzetekben dúsulnak: Sc*, V, Cr, Co, Ni és a platinafémek.

A felsorolásban nem szereplő elemek vagy egyik képződménytípusban sem mutatnak kifejezett dúsulást, vagy inkább csak üledékes képződményekben dúsulnak jelentékenyebben. Az üledékekben dúsuló elemek az üledék származása szerint mindkét csoportból egyaránt kikerülhetnek.

4. A RITKAELEMEK ELOSZTLÁSÁRA VONATKOZÓ MATEMATIKAI—STATISZTIKAI MEGFIGYELÉSEK

A statisztikai módszerek elterjedése közelebb visz bennünket ahhoz, hogy a ritkaelemek eloszlásának törvényszerűségeit egyes földtani képződményekben, illetve az egyes földtani egységekben megismerhessük.

Az elemeknek az egyes közettípusokban való eloszlása a geokémia irodalmában a legutóbbi évek egyik legvitatottabb kérdésévé vált. A vitaindító dolgozatot AHRENS írta 1954-ben. Gránit- és diabázsmintákra vonatkozó 812 vizsgálati adatot statisztikusan értékelt. A Pb, Ga, Cr, La, K, Rb, Sc, V, Co, Cr, Zr, F és Mo gyakorisági eloszlását figyelte meg a két közettípusban. Meg-

* Bár a Sc inkább a bázisos kőzetekben dúsul, mégis (a ritkaföldfémekkel együtt) a gránitos kőzeteknél tárgyaljuk, mert gyakorlati kinyerése ezekből történik.

**A TUREKIAN — WEDEPOHL- és a VINOGRADOV-féle
gyakorisági adatok összehasonlítása**

Elem	Ultrabázisok		Gránitok átlaga		Üledékek átlaga	
	TUREKIAN és WEDEPOHL	VINOGRADOV	TUREKIAN és WEDEPOHL	VINOGRADOV	TUREKIAN és WEDEPOHL	VINOGRADOV
1	2	3	4	5	6	7
Li	0,X	0,5	32	40	30	60
Be	0,X	0,2	2,5	5,5	2,7	3
B	3	1	9,5	15	88	100
F	100	100	780	800	600	500
P	220	170	850	700	700	770
Sc	15	5	10,5	3	6,1	10
V	40	40	66	40	62	130
Cr	1600	2000	13	25	47	100
Mn	1620	1500	470	600	1000	670
Co	150	200	4	5	20	20
Ni	2000	2000	10	8	69	95
Cu	10	21	20	20	66	57
Zn	50	30	50	60	66	80
Ga	1,5	2	17	20	13	30
Ge	1,5	1	1,3	1,4	1,3	?
As	1	0,5	1,7	1,5	6	6,6
Se	0,05	0,05	0,05	0,05	0,21	0,6
Rb	0,2*	2*	140	200	65	200
Sr	1	10*	270	300	600	450
Y	0,X	—	38	34	45	30
Zr	45	30	168	200	114	200
Nb	16*	11*	20	20	7,5	20
Mo	0,3	0,2	1,2	1	6,6	2
Pd	0,12	0,12	0,000X	0,01	?	—
Ag	0,06	0,05	0,04	0,05	0,09	0,1
Cd	0,X	0,05	0,13	0,1	0,27	0,3
In	0,01	0,016	0,1	0,26	0,09	0,05
Sn	0,5	0,5	2,3	3	0,3*	10*
Sb	0,1	0,1	0,20	0,26	0,7	2,0
Cs	0,X	0,1	3	5	5	12
Ba	0,4	1	630	830	700	800
La	0,X	—	50	61	49	41
Ce	0,X	—	86	100	108	51
Ta	1,0**	0,018**	3,9	3,5	0,8*	3,5*
W	0,77	0,1	1,8	1,5	1	2
Au	0,006	0,005	0,004	0,004	0,00X	0,001
Hg	0,0X	0,01	0,08	0,08	0,4	0,4
Tl	0,06	0,01	1,5	1,5	0,79	1
Pb	1*	0,1*	17	20	25	20
Bi	?	0,001	0,01	0,01	?	0,01
Th	0,004	0,005	12	18	5,5	11
U	0,001	0,007	3	3,5	2,0	3,2

állapította, hogy az említett elemek koncentrációinak eloszlása a gránitokban és diabázokban — ellentétben a régebbi felfogással — nem normál eloszlás, vagyis nem követi a szimmetrikus maximumú Gauss-görbét, hanem a görbe maximuma rendszerint eltolódik a kisebb koncentrációértékek felé (pozitív dőlés). Ha azonban a gyakorisági görbe szerkesztésénél a koncentrációértékek helyett azok logaritmusát vette alapul, akkor normál eloszlást nyert.

A ritka- és mikroelemek klarkja (g/t-ban) különböző szerzők szerint

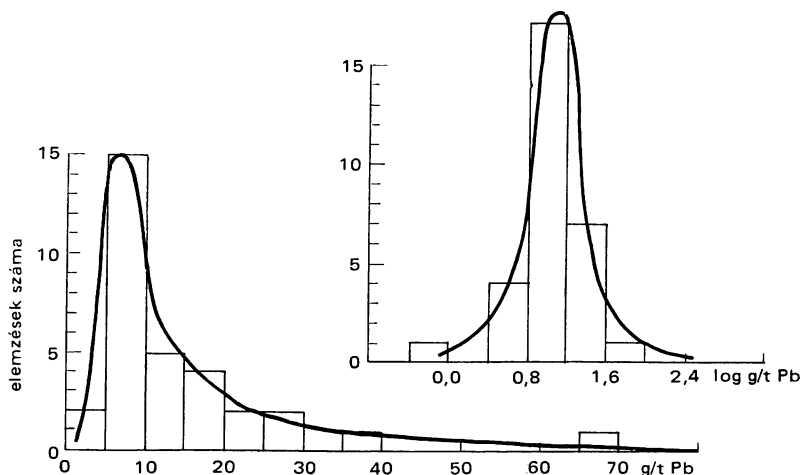
Elem	Rendszám	CLARKE és WASHINGTON (1924)	GOLDSCHMIDT (1937)	VINOGRADOV (1962)	TAYLOR (1964)
1	2	3	4	5	6
Li	3	40	65	32	20
Be	4	10	6	3,8	2,8
B	5	10	10	12	10
F	9	270	800	660	625
P	15	1200	1200	930	1050
Sc	21	0,X	5	10	22
V	23	160	150	90	135
Cr	24	330	200	83	100
Mn	25	800	1000	1000	950
Co	27	100	40	18	25
Ni	28	180	100	58	75
Cu	29	100	70	47	55
Zn	30	40	80	83	70
Ga	31	$X \cdot 10^{-5}$	15	19	15
Ge	32	$X \cdot 10^{-5}$	7	1,4	1,5
As	33	X	5	1,7	1,8
Se	34	0,0X	0,09	0,05	0,05
Br	35	X	2,5	2,1	2,5
Rb	37	X	280	150	90
Sr	38	170	150	340	375
Y	39	—	28	29	33
Zr	40	230	220	170	165
Nb	41	—	20	20	20
Mo	42	X	2,3	1,1	1,5
Pd	46	$X \cdot 10^{-5}$	0,01	0,01	—
Ag	47	0,0X	0,02	0,07	0,07
Cd	48	0,X	0,18	0,13	0,2
In	49	$X \cdot 10^{-5}$	0,1	0,25	0,1
Sn	50	X	40	2,5	2
Sb	51	0,X	1	0,5	0,2
Te	52	—	0,001	0,001	—
I	53	0,X	0,3	0,4	0,5
Cs	55	0,00X	3,2	3,7	3
Ba	56	470	430	650	425
La	57	—	18	29	30
Ce	58	—	41	70	60
Pr	59	—	5,5	9	8
Nd	60	—	24	37	28
Sm	62	—	6	8	6
Eu	63	—	1	1,3	1,2
Gd	64	—	6,3	8	5,4
Tb	65	—	0,9	4,3	0,9
Dy	66	—	4,4	5	3
Ho	67	—	1,1	1,7	1,2
Er	68	—	2,4	3,3	2,8
Tm	69	—	0,2	0,2	0,5
Yb	70	—	2,6	0,3	3,0
Lu	71	—	0,7	0,8	0,5
Hf	72	30	4,5	1	3
Ta	73	—	2	2,5	2
W	74	50	1	1,3	1,5

1	2	3	4	5	6
Re	75	—	0,001	$7 \cdot 10^{-4}$	—
Au	79	0,00X	0,001	0,004	0,004
Hg	80	0,X	0,5	0,08	0,08
Tl	81	$X \cdot 10^{-4}$	0,3	1	0,45
Pb	82	20	16	16	12
Bi	83	0,0X	0,2	0,009	0,1
Th	90	20	11	13	9,6
U	92	80	4	2,5	2,7

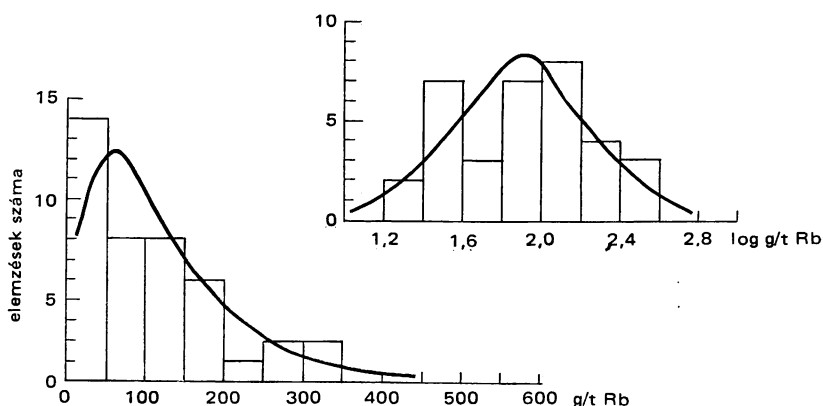
Példaként bemutatjuk a Pb és Rb eloszlását (3. és 4. ábra), melyeket AHRENS (1954) az Ontario-diabázban és a kanadai gránitban vizsgált. A gyakorisági diagramok függőleges tengelyén az egyes értékközökre eső elemzési szám, vízszintes tengelyén pedig a gyakorisági értékek szerepelnek, g/t-ban. AHRENS a vizsgálatokból azt a következtetést vonta le, hogy az elemek egyes közettípusonkénti eloszlása nem „normál”, hanem „lognormál”.

CHAYES (1954) AHRENS megállapításaival nem értett egyet, mert a vizsgálatokból levont következtetések általánosítását túlzottnak tartotta. A közetalkotó főelemek gyakorisági görbéje — véleménye szerint — nem minden esetben mutat pozitív dőlést. Utal továbbá arra is, hogy az aszimmetrikus gyakorisági diagramok sok esetben akkor is szimmetrikusakká válhatnak, ha nem a koncentrációk logaritmusait, hanem például a négyzetgyökeiket ábrázoljuk a vízszintes tengelyen. A gyakorisági poligon azért válik szimmetrikussá a logaritmus alkalmazásával, mert az értékközök egyre inkább összesűrűsödnek. CHAYES szerint tehát AHRENS megfigyelése inkább aritmetikai, mint geo-kémiai jellegű.

MILLER és GODBERG (1955) is foglalkozott AHRENS megállapításaival. Kritikai megjegyzéseiket három pontban foglalták össze: 1. a hisztogramok sokszor félrevezetőek lehetnek, mert az önkényesen megválasztott osztásközök nagysága befolyásolhatja a gyakorisági poligon alakját; 2. az eloszlás normál



3. ábra. A Pb eloszlása az ontariói diabázban AHRENS (1954) szerint



4. ábra. A Rb eloszlása a kanadai gránitokban AHRENS (1954) szerint

jellegét nem egyedül a gyakorisági görbe szimmetriája szabja meg; 3. az AHRENS által felhasznált elemzések száma nem mindig elegendő az eredmények statisztikus értékeléséhez.

AUBREY (1956) statisztikai—matematikai megfontolások alapján vonja kétségbe AHRENS következtetéseit. Rámutat arra, hogy az nem lehetséges, hogy valamely anyag összes komponenseinek gyakorisági görbéin a maximum pozitív irányú eltolódást mutasson. Ha például az anyag csak két komponensű, akkor nyilvánvaló, hogy ha az egyik alkotó gyakorisági görbéjén a maximum balra dől, akkor a másik komponensé jobbra fog eltolódni, vagyis az előbbinek tükörképe lesz. AUBREY szerint főleg a főkomponensekre (makroelemek) nem vonatkozhat AHRENS eloszlási törvénye. Valóban a legutóbbi időben maga AHRENS (1963) is talált néhány főelem esetében negatív maximumú eloszlási görbét.

AHRENS az ellenvetésekre válaszul közzétett dolgozataiban (1954, 1957, 1963) egyre több példával támasztotta alá az elemek „lognormál” eloszlását, JIZBA (1959) pedig elméleti okfejtéssel arra a megállapításra jutott, hogy az elemeloszlás nyomelemek esetében valóban megközelíti a lognormál eloszlást, de a főelemekre a törvény nem alkalmazható.

Az elemeloszlásra vonatkozó elméletek értékelésénél D. M. SHAW (1961) elsősorban földtani szempontokat tart szem előtt. Fontos megállapításai, hogy a kőzetek elemeloszlására vonatkozó megfigyelések nem érvényesek egyes ásványokra vagy ércleletek ércásványaira, továbbá az, hogy az elemeloszlás lognormál modellje feltétlenül másként alakul a főelemek, mint a „rejtett” nyomelemek esetében. SHAW másik lényeges megállapítása, hogy az elemek eloszlása másként alakul olyan kőzeteknél, melyek egynemű keverékből kristályosodási folyamat révén jöttek létre; az eloszlást itt a kristályosodás folyamatának fizikai—kémiai tényezői befolyásolják. Eltérően alakulnak a viszonyok mechanikai szétesés vagy biológiai mállás kapcsán keletkezett kőzetekben, ahol az elemeloszlást biokémiai, kémiai, kolloidkémiai folyamatok is irányítják. Az első csoportba tartoznak a magmás — részben a metamorf — kőzetek, továbbá a kémiai üledékek, a második csoportba a mechanikai és a biológiai üledékek.

Az első csoportba tartozó kőzettípusoknál még azt is figyelembe kell

venni, hogy az elemeloszlás modellje két tényező összetevőjeként jelenik meg. Döntő tényező egyrészt a kőzet egyes ásványos összetevőiben tapasztalható elemeloszlás, másrészt fontos tényező a kőzet ásványos összetételének változása. A kőzetbeli elemeloszlás tehát e két tényező szorzatából adódik, melyek mindegyike saját eloszlási törvényét követi. Az eloszlási törvénynek ilyen kiterjesztése és általánosítása azonban a kérdés túlságos leegyszerűsítését jelenti, ami nem minden esetben áll összhangban a természeti tényekkel.

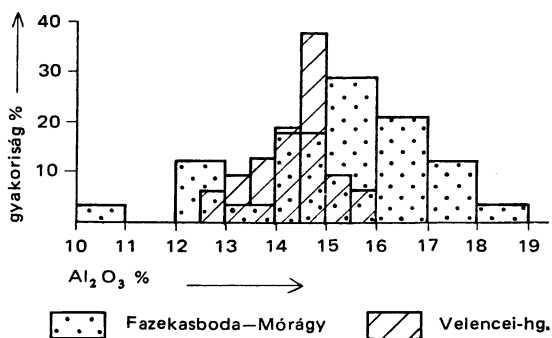
Mint már említettük, SHAW rámutatott arra, hogy az üledékképződés és a kőzetátalakulás során előtérbe kerülő folyamatok befolyásolják az elemeloszlást. Az üledékes kőzetképződés viszonyai sokkal bonyolultabbak; két vagy több egyidejű, illetve egymást követő folyamat vagy tényező külön-külön befolyásolja az elemeloszlást, ezért ennek törvényszerűségeit üledékes és átalakult kőzettípusok esetében nem lehet lognormál, illetőleg a *Poisson*-féle eloszlással jellemezni. Külön kell tehát foglalkozni a nyomelemeloszlás által létrehozott földtani folyamatok (magma differenciáció, metasomatózis, felszíni elváltozások stb.) változásával. Nyilvánvaló, hogy ezen változások fizikai—kémiai paraméterei befolyásolják a nyomelemek koncentrációit.

Az elemeloszlás szabályszerűségeinek vizsgálata gyakorlati szempontból is döntő, mert egyúttal rávilágíthat a szabályszerű eloszlástól való eltérés körülményeire és lehetőségeire is. Ez jelen esetben azon körülmények felismerésében áll, melyek mellett valamely hasznosítható ritkafém dúsulása bekövetkezhet.

Felismerve a kérdések fontosságát, a legújabb irodalom egyre elmélyültebben foglalkozik a matematikai—statisztikai módszerek földtani alkalmazásával. Szimpóziumokat rendeznek, széles körű viták alakulnak ki a matematikai alkalmazás legcélszerűbb módszereiről. A szimpóziumok egyikén, melyet 1966-ban a Szovjet Tudományos Akadémia szibériai részlege 200 résztvevővel Novoszibirszkben rendezett, a témakörnek legnevesebb szovjet szakértői lestegeztek állásfoglalásukat és igen figyelemreméltó megállapításokat tettek.

A. B. VISTELIUS rámutatott annak szükségességére, hogy a matematikusok és a geológusok között szoros és tartós munkakapcsolatot kell kialakítani annak érdekében, hogy a földtani problémákat matematikai módszerekkel lehessen tárgyalni; a matematikusok számára azonban a földtani problémát mindig nagyon világosan és egyértelműen kell megfogalmazni, mert különben

a matematikusok által alkalmazott kiindulási alapok helytelenek és félrevezetőek lehetnek. E. A. RODIONOV a rejtett telepek felkutatására alkalmazandó matematikai eljárását ismertette. A. VOROBJEV az elemeloszlásról értekezve azt a véleményét fejtette ki, hogy a természetes elemkoncentráció-eloszlások nagy része sem a normál, sem a lognormál típusba nem tartozik, de annak kritériuma, hogy melyik eloszlástípusba sorolható, még kellőképpen nincs kidolgozva. Figye-



5. ábra. Az Al_2O_3 eloszlása a velencei-hegységi és a fazekasboda—mórági gránitban FÖLDVÁRINÉ és BÖJTÖSNÉ (1968) szerint

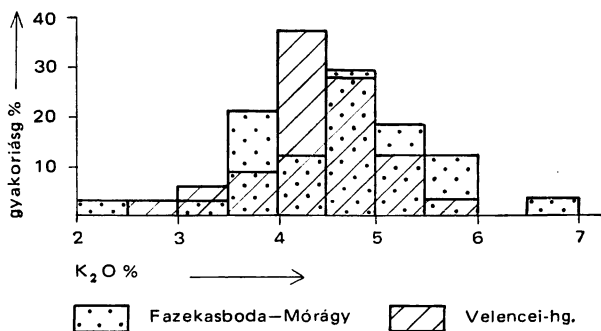
lemre méltó volt még B. I. BELOV azon kijelentése, hogy a koncentráció-eloszlások alakulása nagymértékben függ a mintavétel rendszerétől és az eloszlások között összehasonlítás csak standardizált mintavétel esetén végezhető.

Az intézetünkben folyó geokémiai munka során az elemeloszlás változatos példáival találkoztunk. Figyel-münket főként arra összpontosítottuk, hogy összefü-gést találjunk az elemek koncentráció-eloszlása, a képződmény „előélete” és az elemdúsulás körülmé-nyei között. Az irodalom tanulmányozását és a saját megfigyeléseinket a to-vábbiakban főként e szempontoknak a szolgálatába állítottuk.

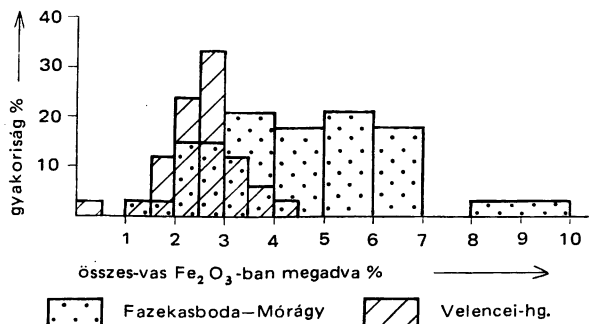
A különböző eredetű képződmények eltérő jellegű elemeloszlási görbéit vizsgáltuk a velencei-hegységi mélységi magmás gránitok és a fazekas-boda—mórágvi migmatitos eredetű metasztatikus kőzetképződmények pél-dáján (FÖLDVÁRINÉ és BÖJTÖSNÉ 1968). A valódi magmás eredetű gránitban az eloszlás nagyjából szabályos, a fazekasboda—mórágvi terület kőzeteiben az elemek széles értékhatárok között szabálytalan eloszlást mutatnak (5. és 6. ábra). Az utóbbi kőzettípusnál a kálium eloszlási görbéjén két maximum jelent-kezett, amit utólagos káliumetaszomatózis indokolhat (7. ábra).

M. I. TOLSTOY, I. M. OSTAFYCHUK és L. M. GUDIMENKO (1965) az elem-eloszlást összetett fizikai és kémiai körülmények mellett keletkezett gránitok kőzetek példáján tanulmányozta. A vizsgált területük Észak-Kazahsztánban van. Az elemeloszlási görbéik igen változatosak, megállapításaik szerint sem a normál, sem a lognormál eloszlást nem közelítik meg. A nyert koncentráció-eloszlásaik leginkább a *Pearson*-család valamelyik típusához hasonlítanak.

Hasonló megállapításra jutott legújabban A. C. OERTEL (1969). Szerinte a természetes nyomelemeloszlások között a leggyakoribb a gamma-eloszlás



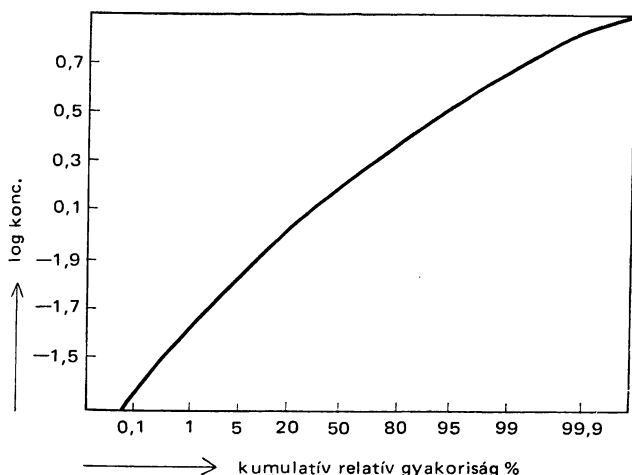
7. ábra. A K_2O eloszlása a velencei-hegységi és a fazekasboda—mórágvi gránitban FÖLDVÁRINÉ és BÖJTÖSNÉ (1968) szerint



6. ábra. Az összes-vas eloszlása a velencei-hegységi és a fazekasboda—mórágvi gránitban FÖLDVÁRINÉ és BÖJTÖSNÉ (1968) szerint

(a *Pearson*-féle eloszlás-család 3c csoportja), és csak ritkábban fordul elő lognormál eloszlás. A főelemekre a béta-eloszlás 1. típusa alkalmazható, mely szintén a *Pearson*-eloszlások egyik csoportja. A béta-eloszlás 2. típusa a szélsőségesen nagy diszperziójú elemekre alkalmazható.

A gamma-eloszlás és a lognormál eloszlás görbéje alakra nehezen különböztethető meg. Csak a paraméte-

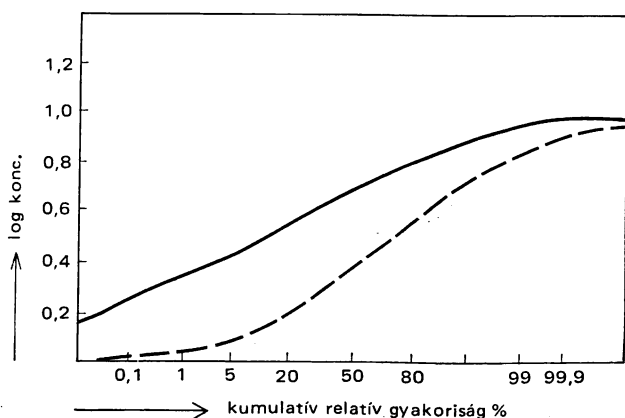


8. ábra. A gamma-eloszlás elméleti görbéje „lognormál” valószínűségi papíron ábrázolva OERTEL (1969) szerint

rek ismeretében statisztikus próbákkal dönthető el egy természetes eloszlás hovatartozósága. A. C. OERTEL egy egyszerű, bárki által könnyen elvégezhető eljárást javasol a lognormál és a gamma-eloszlás megkülönböztetésére. Ha a kumulatív, relatív gyakoriságok logaritmusait Gauss-papírra rajzoljuk, akkor az esetben, ha a vizsgált eloszlásunk lognormál típusú, ebben az ábrázolási módban egyenest kapunk, ha az eloszlásuk inkább a gamma-eloszlást közelíti meg, akkor a nyert görbe a 8. ábrán látható módon az egyenestől lehajlik.

A béta-eloszlás hasonló próbája a 9. ábrán látható görbéket adja a variációs koefficiens két különböző értéke esetén. (Az ábrán 0,2 variációs koefficiens esetében folytonos vonal, 0,5 koefficiens esetében pedig szaggatott vonal van.)

A statisztikai módszerek alkalmazásánál további előrelépést jelent az is, hogy újabban a kutatók már nemcsak magmás kőzetfajtákban és azok ásványaiban vizsgálják az elemek koncentráció-eloszlásait, hanem üledékes kőzetekben is. OERTEL például idézett munkájának második részében a felszíni



9. ábra. A béta-eloszlás elméleti görbéje „normál” valószínűségi papíron ábrázolva OERTEL (1969) szerint

talajokban vizsgálta a nyomelemeloszlásokat. Megállapítása az volt, hogy 14 eset közül 10-ben gamma-eloszlás adódott, két esetben az előfordulás olyan kis koncentrációjú volt, hogy az eloszlás jellege nem volt megállapítható. Két esetben, éspedig a Ti és Zr esetében, lognormál eloszlást nyert. E két elem az anyakőzet rezisztens ásványaiban kerül a talajba. A talaj mállásakor ezen ásványok mennyiségének fokozatos növekedése vagy csökkenése vezethet lognormál eloszláshoz. (Közismert, hogy például aprításkor lognormál eloszláshoz jutunk.)

5. AZ ELEMEEK KORRELÁCIÓJÁNAK TANULMÁNYOZÁSA

Az elemek együttes előfordulásának korrelációs vizsgálata elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos. Elméleti szempontból azért, mert hasznos genetikai támpontul szolgálhat, gyakorlati szempontból pedig azért, mert több hasznosítható elemnek adott képződményben várható együttes megjelenése a kinyerés gazdaságosságát kedvezően befolyásolhatja.

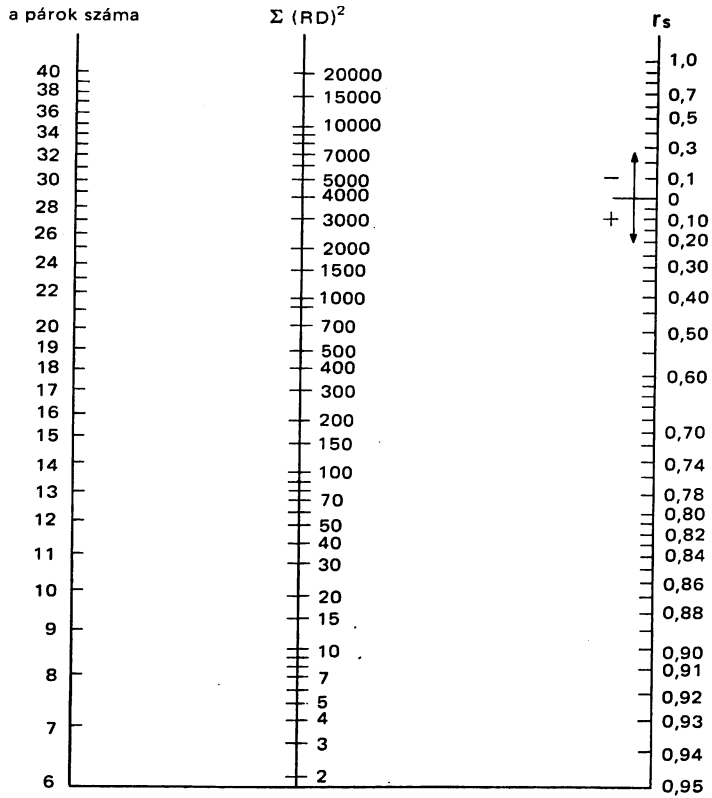
Mint ismeretes, a korrelációs számítás két vagy több valószínűségi változó közötti összefüggést vizsgál. Az összefüggés mértékét legcélszerűbben a korrelációs együtthatóval lehet megadni, mely $+1$ és -1 közé esik. Ha a korrelációs koeficiens értéke $=0$, akkor a két valószínűségi változó között nincs korreláció. Ha az együttható a $+1$ értéket megközelíti vagy eléri, akkor a két változó közötti korreláció egyenes aránnyá módosul. Ha a korrelációs együttható negatív érték, akkor a két változó között fordított korreláció van.

A korrelációs együtthatónak gyors, egyszerű és a gyakorlati geokémiai kutatás céljaira elegendő pontosságú kiszámításához F. J. FLANAGAN (1957) a Spearman-féle sorrend-korrelációs módszert ajánlotta. A módszer lényegét geokémiai példára alkalmazva a következőkben vázolhatjuk: ha n számú mintában meghatároztuk az x és y elem koncentrációit és a nyert koncentrációértékeket növekvő koncentrációk szerint mindkét elemre oly módon rendezzük, hogy a sorrendet $1, 2, 3, \dots, n$ számokkal jelöljük, akkor minden mintára vonatkozóan az x és y elem sorrend-mutatója között megadhatjuk a különbséget (RD). A korrelációs koeficiens kiszámításánál e különbségsorozat négyzetösszegére $\sum(RD)^2$ van szükségünk. A sorrend-korrelációs koeficiens (r_s) a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum(RD)^2}{n(n^2 - 1)}.$$

Tovább egyszerűsíthető a sorrend-korrelációs koeficiens kiszámítása, ha a LITCHFIELD és WILCOXON (1955) által készített nomogramot használjuk (10. ábra), n és $\sum(RD)^2$ ismeretében a korrelációs koeficiens az előbb említett két értéket összekötő egyenes meghosszabbításánál, a harmadik számoszlopon a metszéspontban leolvasható.

Az eljárást egy egyszerű gyakorlati példán mutatjuk be. Vizsgáljuk meg tíz dunántúli kőszénminta Cu- és V-tartalmának korrelációját a minta hamutartalmának segítségével. A mintákat a hamutartalom növekvő sorrendjében rendezve a 6. táblázaton tüntettük fel. A koncentrációértékek mellett zárójelben jelöltük a sorrendértéket, RD pedig jelöli a hamuértékekre vonatkozta-



10. ábra. Nomogram a rangsor korrelációs koeficiens gyors meghatározására LITCHFIELD és WILCOXON (1955) szerint

tott sorrendkülönbséget. Az RD értékek négyzetösszege Cu esetében $\Sigma(RD)^2 = 26$, V esetében $\Sigma(RD)^2 = 42$. A korrelációs koeficiens ezek alapján most már kiszámíthatók

$$\text{Cu-ra:} \quad r_s = 1 - \frac{6 \cdot 26}{10 (100 - 1)} = 0,85,$$

$$\text{V-ra:} \quad r_s = 1 - \frac{6 \cdot 42}{10 (100 - 1)} = 0,75,$$

vagyis már 10 minta alapján is az adódik, hogy a Cu-nak a hamutartalommal szorosabb a korrelációja, mint a V-nak. Ugyanezeket a korrelációs együtthatókat a nomogramból közvetlenül is leolvashatjuk. Természetesen megbízható korrelációs összefüggéseket csak nagyszámú minta esetében várhatunk.

Adott képződményben két vagy több elem hasonló előélettel, genetikája, dúsulásuk hasonló tényezője megmutatkozhat a gyakorisági eloszlási görbéjük hasonló alakján. Ez azt jelenti, hogy két vagy több elem határozott, pozitív korrelációja esetén érdemes megfigyelni az eloszlási görbéjüket is, ami esetleg a korreláció okára is adhat felvilágosítást. Az eloszlási görbék vizsgálata csök-

Hamu	Cu		V	
%	ppm	RD	ppm	RD
5,3 (1)	3,4 (1)	0	3,5 (1)	0
10,5 (2)	13 (4)	2	12 (6)	4
11,3 (3)	12 (3)	0	11,5 (5)	2
15,0 (4)	13 (5)	1	9 (2)	2
20,0 (5)	10 (2)	3	10 (3)	2
25,9 (6)	16 (7)	1	11 (4)	2
30,0 (7)	20 (8)	1	89 (9)	2
33,7 (8)	31 (9)	1	31 (7)	1
37,0 (9)	16 (6)	3	222 (10)	1
54,8 (10)	50 (10)	0	66 (8)	2

kentheti azt a veszélyt is, hogy két vagy több elem szoros korrelációjából hibás genetikai következtetést vonjunk le. Előfordulhat ugyanis, hogy a szoros korrelációt két egymástól független tényező véletlen együttese eredményezi. Ilyen esetekben a gyakorisági eloszlások eltérő típusa figyelmeztető jel lehet.

A számítógépes eljárások elterjedése a földtani tudományokban a statisztikus matematika alkalmazásának nagy jövőt és rohamos fejlődést ígér, mivel utóbbi az eloszlási függvényeknek gyors és megbízható kiszámítását teszi lehetővé.

II. A RITKAELEMEK ÉS NYOMELEMEK DÚSULÁSÁNAK TÉNYEZŐI

Az átlagos elemeloszlásnak megfelelő ritkafém-koncentrációk az esetek döntő többségében nem jelentenek gazdaságos kinyerésre érdemes fém mennyiséget. Keresni kell tehát azokat a földtani, fizikai, kémiai stb. tényezőket, melyek az átlagos eloszlásnál nagyobb ritkafém-koncentrációkat eredményezhetnek és esetleg iparilag is értékesíthető dúsuláshoz vezetnek.

Fogalmi megkülönböztetést lehet tennünk a dúsulásra kedvező körülményeket előidéző és a dúsulást közvetlenül létrehozó tényezők között. Az előbbieket inkább külső, földtani, geomorfológiai, biológiai történések, az utóbbiak magában a kőzetben lezajló kémiai, fizikai—kémiai folyamatok.

A külső előidéző tényezők közül megemlíthetők például: a magma-folyamatok, kőzetmállás, kőzetátalakulások, áthalmazódások, oldatvándorlások stb. Az anyagban lezajló kémiai, kristálykémiai, biokémiai dúsító folyamatok pedig célszerűen a következőképpen csoportosíthatók:

1. izomorf helyettesítés,
2. adszorpció,
3. szerves anyagok hatására történő dúsulás,
4. kémiai reakciók okozta dúsulás,
5. mechanikai tényezők hatása.

Az ionvándorlásokat megszabó külső és belső tényezőkre itt nem térünk ki, csak utalunk a geokémiai kézikönyvekre (pl.: SZÁDECZKY-KARDOSS E.: *Geokémia* 1955).

1. IZOMORF HELYETTESÍTÉS

Az izomorf helyettesítés magas hőmérsékletű olvadékokból történő kristályosodás esetében nagyobb jelentőségű, mint alacsonyabb hőmérsékleten oldatokból való kristályosodásnál, mert a csökkenő hőmérséklet korlátozza az izomorf helyettesítés lehetőségét, tehát inkább a magma-folyamatoknál van szerepe és kevésbé a kémiai üledékeknél.

Az izomorf helyettesítés geokémiai fontosságát GOLDSCHMIDT és FERSZMAN tudatosította. A kristályrácsban valamely főelemet egy hozzá hasonló ionsugarú nyomelem kis mennyiségben helyettesíthet.

GOLDSCHMIDT a helyettesítésnek három fajtáját különböztette meg:

a) Az *elemrejtés* vagy álcázás (camouflage) akkor lép fel, ha a főelem és nyomelem ionsugarának megegyezésén kívül vegyértékük is azonos. Típusos példák erre a $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Hf}^{4+}$, az $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$, a $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, a $\text{Rb}^{+} \rightarrow \text{Tl}^{+}$ helyettesítések.

b) *Elembefogás* (capture) akkor áll elő, ha a helyettesítő és helyettesített elemek ionsugarai hasonlóak, de a helyettesítő elem vegyértéke a főeleménél nagyobb. A nagyobb vegyértékű nyomelem ez esetben erősebb kötéssel épül be a rácsszerkezetbe, mint a főelem. A magnéziumtartalmú ásványok ilyen módon kötik meg a szkandiumot, a káliumásványok pedig a báriumot és az ólmot.

c) Az *elembebocsátás* (admission) olyan helyettesítés, amelynél az ionsugarak megegyező mérete mellett a helyettesítő nyomelem vegyértéke kisebb, mint a főelemé. Ez esetben a nyomelem a kristályrács kötéserősségét gyengíti, vagyis a rendszert energetikailag kevésbé kiegyenlítetté teszi. Példa erre a magnézium—lítium helyettesítés magnézium-szilikátokban.

GOLDSCHMIDT — csupán a tiszta ionos kötést véve figyelembe — szabályokat állított fel arra vonatkozóan, hogy mikor léphet fel izomorf helyettesítés és milyen sorrendben lépnek be az izomorf helyettesítés (diadochia) viszonyában levő ionok a magmás kőzetek ásványainak kristályrácsába. E szabályok a következők:

a) Két ion akkor helyettesítheti egymást valamely rácsszerkezetben, ha az ionsugarak eltérése 15%-nál nem több.

b) Ha két olyan ion helyettesíti egymást a rácsban, melyek vegyértéke egyforma, de méretükben kis eltérés van, akkor a kisebb sugarú ion fog először a rácsba beépülni.

c) Ha a helyettesítő ionok sugara közel megegyező, de töltésük különbözik, akkor a nagyobb töltésű lép be előbb, mert ez nagyobb kötéserősséget eredményez.

GOLDSCHMIDT úttörő megállapításai igen sok esetben összhangban voltak a megfigyelésekkel. Később azonban többen (pl. FYFE 1951, RAMBERG 1952, SHAW 1953, SZÁDECZKY-KARDOSS 1955, RINGWOOD 1955) rámutattak arra, hogy a szabályok módosításra szorulnak, mert a *Goldschmidt*-féle szabály a kisebb rádiuszú, illetve nagyobb töltésű ionoknak a kristályosodás korai szakaszában történő felhalmozódására nem általánosítható. SHAW (1953) például a *Goldschmidt*-i szabályok módosítását a binér (két kationt tartalmazó) rendszerek és a több kationt tartalmazó rendszerek esetében látná szükségesnek.

GOLDSCHMIDT szabályai jól alkalmazhatók voltak a Li, Rb, Ba viselkedésére magmás kristályosodáskor, de általában mégis meg kellett állapítani, hogy az elemrejtés, elembefogás és elembebocsátás jelensége csupán az ionsugárral és a vegyértékkel nem magyarázható.

AHRENS (1953) megkísérelte az ellentmondások magyarázatára az ionizációs potenciál fogalmát alkalmazni. Okfejtését a kémiai kötés fogalmának tisztázásával kezdte. Az ionos vagy kovalens kötésjelleg relatív mértékének meghatározására az elektronegativitás fogalma helyett az ionizációs potenciál alkalmazását javasolta. A nyomelemek viselkedését — AHRENS szerint — az ionsugár és vegyérték szerepe helyett az ionizációs potenciálból levezetett új fogalom, a „térfüggvény” segítségével lehet értelmezni a nem tisztán ionos

kötések esetében is. A térfüggvényt (F) a következőképpen adta meg:

$$F = \frac{I}{R},$$

ahol I az ion ionizációs feszültsége, R pedig a sugara, vagyis F az ion elektromos térintenzitásának mértéke.

Az előbbi fogalom bevezetésével AHRENS a *Goldschmidt*-féle helyettesítési törvényt így módosította: „Ha két ugyanolyan vegyértékű és ugyanolyan sugarú ion épül be egy növekvő kristály szerkezetébe, akkor a nagyobb «elektromos intenzitású» jut előbb a kristályhoz és így előbb is lép be.”

SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) is figyelembe veszi a kovalens kötések, amikor azt javasolja, hogy a *Goldschmidt*-féle helyettesítési szabályok pontosabb megfogalmazásához az általa bevezetett fogalmat, a vegyületpotenciált használjuk fel, miután az elemhelyettesítések is a csökkenő vegyületpotenciál sorrendjében történnek. Mivel a magma kristályosodási differenciációs termékeinek sorrendjét a vegyületpotenciál fogalmával igen egybehangzóan sikerült értelmezni (SZÁDECZKY-KARDOSS E. — GRASSELLY GY. 1965), kellő számú kísérlet nyomán igazolódhat a helyettesítési szabály ilyen értelmű módosítása is.

RINGWOOD (1955) az *Ahrens*-féle térfüggvény helyett alkalmasabbnak találja a PAULING által definiált elektronegativitás figyelembevételét. RINGWOOD ionos kötésű ásványokat vizsgált és megállapítja, hogy ha egy ion-kristályban olyan kationhelyettesítés történik, melynél a két kation mérete és töltése is azonos, de a helyettesítő kation elektronegativitása nagyobb, ez azt eredményezi, hogy az ionos kötés mellett fokozódik a kötés kovalens jellege. A kötés ionos jellegét közelítően meghatározhatjuk az elektronegativitás különbsége alapján. A kovalens jelleg növekedése a kristály rácsenergiáját csökkenti, ami az olvadáspont csökkenésében is megnyilvánul. RINGWOOD néhány példáját a 7. táblázaton mutatjuk be.

Az elektronegativitás fogalmával RINGWOOD a diadochia szabályát így módosította: „Ha egy kristályban diadochia lehetséges két olyan elem között, melyeknek elektronegativitása egymástól lényegesen különbözik, akkor a kisebb elektronegativitású fog a rácsba belépni, mert az képez ionosabb, tehát energetikailag stabilabb vegyületet.” Hasonló elektronegativitású elemek ese-

7. táblázat

A kristályba épült kation elektronegativitása
és a kristály olvadáspontja közötti összefüggés RINGWOOD (1955)
szerint

Vegyület	A kristály szerkezeti típusa	A kation sugara Å	A kation elektronegativitása	A kristály olvadáspontja °C
KF	NaCl	1,33	0,8	880
AgF	NaCl	1,26	1,8	435
Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	0,99	0,9	884
Ag ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	1,26	1,8	652
CaO	NaCl	0,99	1,0	2572
MnO	NaCl	0,80	1,4	1650

tén a diadoch helyettesítést az eredeti *Goldschmidt*-féle szabályokkal jellemezhetjük.

A helyettesítő elemek periódusos rendszerbeli viszonylagos helyzete alapján SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) az izomorf helyettesítésnek három típusát különbözteti meg: „koherens” helyettesítésről beszélünk akkor, ha a helyettesítés a periódusos rendszer ugyanazon oszlopának elektronszerkezeti rokon elemei között történik. Az ilyen elemek vegyértéke azonos, ionsugaraik között kicsiny az eltérés, ebből következik, hogy ionpotenciáljuk sem különbözik lényegesen, tehát a helyettesítés nem okoz jelentős változást a rácsenergiában. Ilyen helyettesítések: $K \rightarrow Rb$, $Ca \rightarrow Sr$, $Zr \rightarrow Hf$, $Nb \rightarrow Ta$, $Mo \rightarrow W$, $Al \rightarrow Ga$, $Si \rightarrow Ge$ stb.

A helyettesítések második fajtája az „inkoherens rejtés”, mely akkor áll elő, ha a helyettesítés a periódusos rendszer diagonálisan következő elemei között történik. Rendszerint ez esetben sincs nagy különbség az ionsugarak között, de a vegyérték különbözősége miatt az ionpotenciálok különböznek. Ilyen helyettesítésekre a következő példákat említjük: $Zn \rightarrow In$, $Mg \rightarrow Sc$, $Zr \rightarrow Ta$, $Ti \rightarrow Nb$, $Nb \rightarrow W$, $Ca \rightarrow Y$, $Sr \rightarrow$ ritkaföldek stb.

Ha a helyettesítő elemek a periódusos rendszerben egymástól távol esnek, akkor „erősebben inkoherens elemrejtés”-ről beszélünk. Ezek lehetnek izovalens és heterovalens jellegű helyettesítések; előbbire példa a $K^+ \rightarrow Tl^+$, utóbbira a $K^+ \rightarrow Pb^{2+}$ helyettesítés.

Koherens elemrejtés esetében a helyettesítésnek elvileg nem lennének korlátai, a rejtett elem viszonylagos mennyiségének csak a magmában jelenlevő koncentrációja szab határt. Az inkoherens elemrejtésre azonban az előbbi energetikai megfontolások vonatkoznak.

Helyettesítés szempontjából a kis méretű három vegyértékű, és az ennél nagyobb vegyértékű kationokat RINGWOOD (1955, II.) szerint külön kell tárgyalni, mivel ezek a magmában (ahogy erre már FERSZMAN is rámutatott) komplexeket képeznek és a kristályképzésben is komplex alakban vesznek részt. A komplexképző ionokra vonatkozóan RINGWOOD a következő szabályokat állította fel:

1. Azok az ionok, melyek nem tetraéderes komplexeket képeznek, nehezen lépnek be a szilikátásványok rácsába, ezért a maradékmagmában dúsulnak. Példa erre a CO_3^{2-} és a BO_3^{3-} viselkedése.

2. A tetraéderes komplexeket képező ionok beépülhetnek a szilikátrácsba, azonban a beépülésnek a következő gátló tényezői is vannak:

a) minél nagyobb a központi kation töltése, annál nehezebben fogadja be ennek komplexét a szilikátrács, a 4-nél nagyobb töltésű központi kationt tartalmazó komplexek ezért a maradékmagmában feldúsulnak;

b) minél nagyobb sugarú a központi kation, annál nehezebben léphet be a komplexe a szilikátszerkezetbe; azok a komplexek, melyek központi kationjának sugara nagyobb, mint a Si^{4+} -é, a maradékmagmában dúsulnak.

Az elmondottak magyarázata RINGWOOD szerint a következő:

a) Egy MO_4 típusú komplexben minél nagyobb az M-kation töltése, annál kisebb a komplexeredő töltése; vagyis kisebb az ionos kötésenergiája, s így kevésbé stabil rácsot képez, mint a SiO_4^{4-} komplex ion. Ezért épülnek be nehezen a szilikátrácsba például: a PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , TaO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NbO_4^{3-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} komplexek.

A b) esetben a rácsba való belépésnek geometriai akadályai vannak a komplexképző kation túl nagy mérete miatt. Utóbbi oknál fogva a már emlí-

tett komplexeken kívül inkább a maradékmagmában dúsul a GeO_4^{4-} , TiO_4^{4-} , SnO_4^{4-} , ZrO_4^{4-} és HfO_4^{4-} is.

Meg kell jegyezni, hogy az említett komplexképző kationok kisebb mennyiségben szabad kation alakjában is előfordulhatnak a magmában, kétféle előfordulási módjuk között dinamikai egyensúly áll fenn. E szabad kationok akadályoztatás nélkül bejuthatnak a rácsba. Így kerülhet például az apatit rácsába a Ca helyére Zr. Az ilyen fajta helyettesítés azonban másodrendű jelentőségű.

A komplexképzők viselkedését a SZÁDECZKY-KARDOSS (1954) által bevezetett komplex anionpotenciál fogalmának segítségével mennyiségileg jellemezhetjük. RINGWOOD körülményesen megfogalmazott feltételei helyett így egyetlen fogalommal tudunk dolgozni. A komplex anionpotenciál SZÁDECZKY-KARDOSS szerint a komplex anion szabad vegyértékeinek és teljes sugarának viszonyszáma. A teljes sugár az oxigénionok — komplex csoporton belüli — szoros érintkezése következtében könnyen kiszámítható.

GRASSELLY (1959, 1960) részletesen kifejtette a komplex anionpotenciál alkalmazhatóságát a stabilitás megítélésében. Bizonyította, hogy ez a fogalom sokkal általánosabban jellemzi az oxianionok stabilitását, mint az összetett anionok központi kationjának ionpotenciálja.

Az SiO_4^{4-} komplex anionpotenciálja neozszilikát típusú szerkezetben: 1,40. Mindazok a tetraéderez komplexek, melyek potenciálja ehhez közel álló, vagy ennél nagyobb, könnyen belépnek a szilikátrácsba, amelyeké kisebb, azok a maradékmagmában dúsulnak. A RINGWOOD által említett példák esetében a komplex anionpotenciálok GRASSELLY szerint a következők: $\text{PO}_4^{3-}=0,95$, $\text{VO}_4^{3-}=0,89$, $\text{TaO}_4^{3-}=0,87$, $\text{AsO}_4^{3-}=0,92$, $\text{NbO}_4^{3-}=0,86$, $\text{WO}_4^{3-}=0,59$, $\text{MoO}_4^{2-}=0,59$, $\text{SO}_4^{2-}=0,64$, vagyis anionpotenciáljuk lényegesen kisebb 1,40-nél.

RINGWOOD által a *b*) csoportba sorolt komplex anionok potenciálértékei rendre a következők: $\text{GeO}_4^{4-}=1,21$, $\text{TiO}_4^{4-}=1,16$, $\text{SnO}_4^{4-}=1,15$, $\text{ZrO}_4^{4-}=1,12$, $\text{HfO}_4^{4-}=1,13$, tehát ezek potenciálértékei sem érik el a SiO_4^{4-} komplexét — a nagyobb kationátmérő következményeképpen.

A komplexek szerepe az izomorf helyettesítésekben főleg az alacsony hőmérsékleten (oldatokból) történő kristályosodásnál lép előtérbe, de FERSZMAN (1937) rámutatott jelentőségükre a magma kristályosodásánál is. Szerinte komplexképződmények főleg az alkálidús magmában fordulnak elő.

SCSERBINA (1960) — egy közös paragenézisű ásványtársaságot tanulmányozva — a ritka- és nyomelemek diadoch helyettesítésének hét tényezőjét állapította meg:

1. A ritkaelem belépése a rácsba függ a helyettesítendő elem rácsbeli helyzetétől, koordinációs számától, polarizációs tulajdonságaitól. Például az Al-nak Ga-mal való helyettesíthetősége különböző az Al rácsbeli helyzete szerint. Földpátokban, ahol az Al koordinációs száma 4, a Ga átlagosan tízezred százaléknyi mennyiségben szokott előfordulni. A földpátokkal társuló muszkovitokban azonban, ahol az Al nagyrésze 6-os koordinációjú, a Ga mennyisége eléri a tízed százalékot.

2. Közös paragenézisű ásványtársaságban a ritkaelem-eloszlás az anionok kémiai természetétől függ, sőt még ugyanazon anion esetén is a felépítés függvénye. Példaként megemlíthető DE VORE (1955) megfigyelése, aki az olivinben (vas-magnézium neozszilikát) sokkal kevesebb Sc-t talált, mint a vele paragenézisben előforduló piroxénben (vas-magnézium inoszilikát).

Ha anionok diadoch helyettesítéséről van szó, akkor a kationok játszanak hasonló befolyásoló szerepet.

3. A ritkaelemek belépése a kristályrácsba függ a rács típustól is. Ezt a dimorf ásványok példájával érzékeltethetjük a legjobban. Eltérő például a pirit és a markazit ritkaelem-tartalma. A piritre a Co, Ni, Mn és Se jelenléte, a markazitra a Tl, As, Sb és Bi jelenléte jellemző. Ugyancsak más a szfalerit és a wurtzit nyomelemtársulása.

4. A ritkaelem-tartalom függ az ásványok képződési körülményeitől, különösen a hőmérséklettől és a nyomástól. Magasabb hőmérsékleten keletkezett ásványok nyomelemekben általában gazdagabbak. (A nyomás szerepe még kevésbé tisztázott.)

5. Az ásvány genetikai körülményei között fontos szerep jut a környezet pH értékének. Ez is befolyásolja a ritkaelem beépülését. Az apatitok Ca-ionját helyettesítő ritkaföldfém-csoport jellege például jelentősen függ a környezettől. Alkáli kőzetek apatitjában a cézium-csoport tagjai vannak túlsúlyban, a gránitpegmatitok apatitjában inkább az ittrium-csoport tagjai gyakoriak.

6. Olyan elemekre, melyek különböző oxidációs-redukciós folyamatokban vesznek részt, diadoch helyettesítésnél a környezet oxidációs állapota is befolyást gyakorol.

7. A szulfid-oxid egyensúly, de még inkább az egyensúlyok jelentékeny eltolódása szerepet játszik a nyomelemek eloszlásában is. Így például szulfidok jelenlétében a Ge, Tl, In oxidos állapotból szulfidos állapotba megy át.

SCSERBINA ismertetett tényezői közül az 5. és 6. inkább az oldatokból, mint az olvadákból történő kristályosodásnál lép előtérbe, bár a szerző példái közül éppen az itt idézettek magmás ásványokra vonatkoznak (pH szerepe a ritkaféműsülésnél).

Az itt említett 4. tényezővel, különösen a hőmérsékleti tényezővel foglalkozik NEUMANN, MEAD és VITALIANO (1954). Abból a termodinamikai alapelvből indulnak ki, hogy két vagy több fázis esetén, adott hőmérsékleten és nyomáson valamely komponens koncentrációja (pontosabban aktivitása) úgy oszlik meg a fázisok között, hogy a koncentrációk aránya — egyensúly esetén — állandó marad. Legyen a és b két ásvány, mely adott hőmérsékleten és nyomáson kristályosodik ki a magmából. A magmában levő nyomelemek megoszlának a magma és az a és b ásvány között a megoszlási elv alapján:

$$\frac{\text{konc. } a\text{-ban}}{\text{konc. } b\text{-ben}} = K_{ab}$$

$$\frac{\text{konc. } a\text{-ban}}{\text{konc. magmában}} = K_a$$

$$\frac{\text{konc. } b\text{-ben}}{\text{konc. magmában}} = K_b$$

K_a , K_b , K_{ab} matematikai állandók (megoszlási együtthatók), melyek első közelítésben függetlenek a nyomelemek magmabeli koncentrációitól. É három megoszlási együttható nemcsak a nyomelemek koncentrációjával, hanem az egyes fázisokban kialakult parciális gőznyomásukkal is kifejezhető. Nem ideális oldatoknál a parciális gőznyomás a hőmérséklettel és az összetétellel változik, ebből következik, hogy ha megváltozik a magma hőmérséklete és összetétele,

a megoszlási együttható is változik. A megoszlási egyensúly hőmérséklet szerinti változását említett szerzők csak kvalitatíve tárgyalják. Tekintsünk egy háromfázisú rendszert, melyet a magma és a belőle kivált két ásvány képvisel. Egyensúly esetén egy nyomelem parciális gőznyomása mindhárom fázisban egyenlő. Ha azonban a hőmérséklet T_1 -ről T_2 -re változik, akkor a nyomelem parciális nyomása a három fázisban is megváltozik. Az egyensúly helyreállításához az szükséges, hogy a nyomelem koncentrációja a három fázisban úgy változzék meg, hogy a parciális gőznyomást valamennyi fázisban egyenlővé tegye. Ha a gőznyomásgörbék hőmérséklet szerinti változását figyelembe vesszük, akkor érthető, hogy a megoszlási együttható >1 -től <1 -ig (vagy fordítva is) változhat. Ezzel magyarázható az a jelenség, hogy egy-egy ásványnak más hőmérsékleten történő kristályosodásakor ugyanaz a nyomelem egyik esetben az ásványban, másik esetben inkább a maradékmagmában dúsul.

VENDEL M. (1956) az egyes főelemek diadach helyettesíthetőségére valószínűségi összefüggéseket állapított meg. Ionrácok esetén, ha a kérdéses ionok vegyértéke azonos, a főelem helyettesíthetőségének valószínűsége a H indexszel fejezhető ki:

$$H = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{I_n}{I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k}$$

ahol r_n^3 és r_k^3 a nagyobb, illetve a kisebb kation iontérfogatát, I_n és I_k a két kation ionizációs energiáját, E_n , illetve E_k azok elektronegativitását jelöli.

Nyomelemdúsulás szempontjából a szélsőséges esetek kedvezők, amikor a kristályosodás folyamatának valamely szűk határok közé eső fázisában (például az utómagma fázisok valamelyikében) jelentősebb ritkalelem-dúsulás léphet fel. A ritkalelem-dúsulások egyes ilyen speciális eseteire az egyes elemek tárgyalásánál még visszatérünk.

* * *

NEUHAUS és SCHNEIDERHÖHN nyomán HABERLANDT (1952) a nyomelemek fogalmától élesen különválasztja a *nyomásványok* fogalmát, mely utóbbiak rendszerint mikroszkóposan elkülöníthető idegen anyagokként jelennek meg. Természetesen, ha a nyomásványok szubmikroszkópos méretűek, akkor a fogalmi elhatárolás is nehezebb. A nyomásványokat HABERLANDT részint geometriai elvek, részint genetikai szempontok alapján osztályozta.

G e o m e t r i a i beosztás:

1. rács szerinti elrendeződés

- a) irányított ránövés,
- b) irányított összenövés,

2. ráctól független elrendeződés.

A g e n e t i k a i alapú osztályozás pedig aszerint történik, hogy a nyomásvány a kőzet keletkezésekor vagy későbbi folyamatok kapcsán épült-e be.

A nyomásványok beépülésére természetesen nem alkalmazhatók a diadach helyettesítés kritériumai.

2. ADSZORPCIÓ

Míg az izomorf helyettesítés tényezője inkább a magmás kristályosodásnál játszik szerepet, az adszorpció inkább az oldatokból való kiválásnál lép előtérbe.

DE VORE (1955) rámutatott az izomorf helyettesítések szabályainak ellentmondó, gyakran észlelt jelenségek okaira. A ritkafémek sokszor nemcsak a szabályos rácshelyekbe épülnek be, hanem abban idegen anyagként, vagy a felületen adszorpció révén kötődnek meg. Az abszorpciót és az adszorpció jelenségét DE VORE a következőképpen határolja körül:

Ha a járulékos anyag az ásványszerkezetbe beépül és kristálynövekedés közben a szerkezet kialakításában is rendszeresen részt vesz, akkor abszorpció esete áll fenn. Az izomorf helyettesítés tehát ebben az értelmezésben az abszorpció egyik fő esete. Ha a járulékos anyag nem tud a szerkezetbe beépülni, akkor vagy a kristályszerkezet hibahelyeit foglalja el, vagy az ásvány felületén kötődik meg adszorpcióval, kemoszorpcióval, vagy a *Van der Waals*-féle erő révén.

Nyilvánvaló, hogy a kationoknak azon tulajdonságai, melyek az izomorf helyettesítést befolyásolják, nem kizárólagosan irányadók az adszorpció jelenségének értelmezéséhez.

Tekintsük át először az adszorpció szerepét az olvadékból megszilárduló szilikátok esetében. A szilikátos magmát első közelítésben ionos olvadéknak tekinthetjük, leggyakoribb kationja a Si^{4+} . A szilikát kiválás SiO_4 tetraéderek kialakulásával kezdődik. A megszilárduló szilikát kristályosodási foka a hűlés sebességétől függ. Ha a hűlési sebesség olyan nagy, hogy az amikroszkópos részecskéknél nincs idejük a rendeződésre, akkor a keletkezett szilikát amorf lesz. WEIMARN ezt úgy fejezte ki, hogy az olvadék szilárdul meg amorf állapotban, ha a „halmozódási” sebesség nagy a „rendeződési” sebességhez képest. A halmozódási sebesség főként a lehűlés sebességének függvénye, a rendeződési sebességet az olvadékrendszerben levő ionok, atomok, illetőleg molekulák méretei, méreteik viszonya, mennyiségük aránya és elektromos potenciáljuk szabja meg. Ez tehát azt jelenti, hogy adott összetételű olvadékrendszerben a rendeződés sebessége is adott és csupán a halmozódási sebesség változik a lehűlés gyorsasága szerint.

A kristályosodás foka az adszorpciót nagymértékben befolyásolja, mivel a kristályfelület alakja és a fajlagos felület az adszorpció lényeges tényezői. Nyilvánvaló, hogy nagyobb fajlagos felület megnöveli az adszorpció lehetőségét. Az adszorpció azonban az adszorbens morfológiai tulajdonságaitól is függ (például: hajszálrepedések, belső üregek kialakulása, azok mérete, a kristályfelületek amikroszkópos vagy szubmikroszkópos szerkezete); függ továbbá az adszorbens poláros vagy apoláros jellegétől, végül az adszorbeálendő anyaghoz való kémiai affinitástól is. Az üvegesen megszilárduló szilikátoknál tehát a legkisebb az adszorpció szerepe.

Ugyanazon adszorpciós tulajdonságokkal rendelkező felület különböző ionokra különbözőképpen hat. Főbb szempontok az adszorpció megítéléséhez:

1. Ha a felületen a töltéseloszlás nem egyenletes, akkor az egyes helyeken túlsúlyba kerülő töltésfajta vonzza az ellentett előjelű ionokat, így ezek ott jelentősebb mértékben adszorbeálódnak.

2. Könnyebben adszorbeálódnak azok az ionok, melyek az adszorbens

kristályrácsába is be tudnak épülni (itt lépünk át a DE VORE által abszorpciónak nevezett fogalomkörbe).

3. Többvegyértékű ionok nagyobb mértékben adszorbeálódnak, mint a kisebb értékűek (ionpotenciál).

4. Azonos vegyértékű ionok adszorpciós képessége liotróp sajáttságai sorrendjében változik.

5. Különösen nagy adszorpciós képességűek azok az ionok, amelyek az adszorbens felületével stöchiometriai jellegű reakcióba lépnek. (Ez az adszorpció egyik speciális esete, a kemoszorpció.)

Az adszorbensek ionmegkötő képességét az adszorbeált ionok abszolút mennyiségével jellemezhetjük. Számszerűen ezt a *Freundlich—Boedeker—Ostwald*-féle (az adszorpciós izotermákra vonatkozó) összefüggés adja meg:

$$a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ahol a az adszorbeált mennyiség, k az adszorpciós együttható, c az adszorpciós egyensúlykor beálló töménység, $\frac{1}{n}$ pedig az adszorpciós exponens.

A k adszorpciós együttható igen különböző értékeket vehet fel az adszorbens minősége szerint; $\frac{1}{n}$ értéke azonban csak szűk határok között (0,2-től 0,5-ig) változik.

Külön esete a poláros adszorpciónak az ún. „báziscsere” folyamat, amikor egy külső kation (például: Na^+) a szilikát kationjával (például: Ca^{2+} -mal) helyet cserél a rácsszerkezet megváltozása nélkül. Az ilyen folyamatokat *topo-kémiai átalakulásnak* nevezik. Báziscsere esetében is döntő az ionok vegyértéke és liotróp sora. A báziscsere-folyamat bizonyos értelemben átmenetet képez az adszorpciós jelenségek és a heterogén kémiai reakciók között, az adszorpcióra vonatkozó törvényszerűségek azonban maradéktalanul érvényesek rá.

A báziscsere-folyamatra a *Freundlich*-féle összefüggéssel analóg összefüggést találtak:

$$\frac{a_1}{a_2} = k \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

ahol a_1 jelenti az adszorptívumban a kicserélt ionok mennyiségét az egyensúly beállta után; a_2 a csere során az adszorptívumból eltávozott ionok mennyisége;

c_1 és c_2 jelzi a helyet cserélő ionok töménységét; k és $\frac{1}{n}$ (együttható és exponens) pedig a *Freundlich*-féle képletben található állandókkal analóg érték.

A természetben a vizes oldatokkal érintkező ásványok esetében részben a kemoszorpció, de még inkább a báziscsere-folyamat szerepe jelentős, míg az olvadékkal érintkező ásványoknál ezek alárendelten jelentkeznek. Leginkább az üledékes ciklusban és a kolloid fázisban lejátszódó folyamatok esetében nagy jelentőségűek ezek az adszorpciós formák. Üledékekben kimutatható relatív ritkalelem-dúsulások igen gyakran kolloidokon történő adszorpciós jelenségekre vezethetők vissza. A nyomelem megoszlását az oldat és az adszorbens között

a megoszlási hányados fejezi ki. Nagy fajlagos felületükkel tűnnek ki az üledékekben például az agyagásványok. Utóbbiak esetében a megoszlási együttható (TOMPKINS és MAYER nyomán) a következő:

$$K_d = \frac{f_s}{1-f_s} \cdot \frac{v}{M}$$

ahol f_s az agyagon adszorbeált anyagmennyiség; $1-f_s$ az anyag oldatban maradt frakciója; v az oldat térfogata ml-ben; M az anyag (általánosabban az adszorbens) tömege g-ban megadva.

Az agyagásványok adszorpcióképességét az is megnöveli, hogy nemcsak viszonylag nagy külső, hanem belső felületeiken is történik adszorpció. Az adszorpciós felületek, adszorpcióképességük és szerkezeti jellegük alapján I., II. és III. rendű csoportba sorolhatók:

I. rendű felületnek tekinthető az ásvány külső felületén kívül a makroszkópos méretű belső üregek, hézagok felülete, II. rendű felület a szubmikroszkópos méretű hézagok, hajszálrepedések felülete, III. rendű pedig az amikroszkópos méretű hézagok, csatornák felülete.

Az agyagásványok esetében, ahol a rétegrács síkja közötti adszorpcióra is van lehetőség, mindhárom rendű felület egyidejű jelenléte erősen megnöveli az adszorbeált anyagmennyiséget.

GRIM (1953) igen részletesen foglalkozik az agyagásványokon történő adszorpciós folyamatokkal, azonban a ritkaelem-adszorpcióra sajnos nem tér ki. Mégis, sok irodalmi adat alapján szerepük a ritkaelemek viszonylagos feloldásában közismert. Az agyagásványok közül legnagyobb adszorpcióképességű a montmorillonit, legkisebb a kaolinit. Ennek ellenére egyes esetekben bizonyos elemeket (például Li) a kaolinit köt meg legjobban (MACKENZIE 1963).

Ugyancsak a kolloidok poláris adszorpciójának körébe tartozik a természetben gélként kiváló kémiai csapadékok ritkaelem-gyűjtő képessége. Az a tény, hogy a pozitív töltésű kolloid-csapadékok anionokat, a negatívok kationokat adszorbeálnak, magyarázza azt, hogy a pozitív töltésű vas-hidroxidban gyakori az As, Se, Cr, V és Mo anionképző ionok dúsulása, ezzel szemben a negatív töltést hordozó mangán-oxid-hidrátban általánosan ismert a Ba, Ce, Li és Zn dúsulása. Sok esetben azonban e csapadékok olyan ritkaelemeket is tartalmaznak, ami ezzel a dúsulási folyamattal nem értelmezhető. Nyilvánvaló tehát, hogy az előzőekben vázolt folyamatok nem választhatók élesen szét; az adszorpció, a DE VORE értelmezése szerinti abszorpció, a kemoszorpció, sőt az egyszerű kémiai együttes kicsapódás tényezői is egyidőben és egymásba fonódva fejthetik ki hatásukat, és nem minden esetben állapítható meg egyértelműen egy-egy folyamat döntő szerepe.

A természetben lejátszódó adszorpciós folyamatokat KRAUSKOPF (1956) kísérlete meg laboratóriumban reprodukálni. Tenger vízen oldott, nyomnyi mennyiségű ritkafémet adszorbeáltatott vas-hidroxid- és mangán-dioxid-csapadékokon, montmorilloniton, apatiton, planktonon és tőzegszapon. A különböző adszorbensek adszorpcióképességét a következő ritkafémekre vonatkozóan vizsgálta meg: Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Hg, Ag, Cr, Mo, W, V⁴, V⁵. Megállapította, hogy ezek közül a Cu, Zn és Pb adszorbeálódik leginkább. A planktont kivéve mindegyik adszorbens az oldott Cu-, Zn- és Pb-nyomokat néhány óra alatt csaknem teljesen adszorbeálta. A Co és Ni már kisebb mértékben adszorbeálódott, a mangán-dioxid-hidrát azonban e két fém esetében is kiváló ad-

szorbensnek bizonyult. A planktonon a Hg és az Ag adszorbeálódott legjobban, ugyanakkor egyéb adszorbensek e fémeket jóval kisebb mértékben vették fel. A Cr és W legjobban mangán-dioxid-hidrátan adszorbeálódott, ezzel szemben a V^4 és a V^5 sokkal inkább a vas-oxid-hidrátan kötődött meg. Meglepő volt, hogy a szerves adszorbensek a vanádiumot, különösen a V^5 -öt viszonylag kis mértékben adszorbeálták. Ez arra mutat, hogy a vanádium ismert dúsulása a szerves anyagokban más tényezőkre vezethető vissza. Összegezve az adszorbensek viselkedését: ritkaféműsítés szempontjából a leghatékonyabbnak a mangán-dioxid-, utána a vas-oxid-hidrát-csapadék mutatkozott.

Eddig főként csak a fizikai adszorpcióról beszéltünk, az oldatokból történő elemes kötésnél azonban tipikusan kémiai jellegű adszorpció is előfordulhat, amit *kemoszorpció*nak nevezünk. Termodinamikai szempontból a kettő között nincs elvi különbség, gyakorlati szempontból azonban lényeges eltérést ad az, hogy míg a fizikai adszorpció általában reverzibilis, addig a kemoszorpció gyakorlatilag nem, vagy legalábbis sokkal kisebb mértékben reverzibilis folyamat. Fizikai adszorpciónál az adszorpciós egyensúly beállása után adszorptívum-mentes oldószerezrel hozva érintkezésbe az adszorpciós felületet, fokozatos deszorpció következik be, vagyis az adszorptívum az oldószerezrel fokozatosan eltávolítható. Kemoszorpciónál a felületen a kialakult stabilisabb vegyületek nehezen vihetők újra oldatba. Általában azonban a természetben e kétféle adszorpciós folyamat között nincs éles határ, ami a körülmények bonyolult összetalálkozásai folytán várható is.

Többkomponensű oldatban lejátszódó reverzibilis fizikai adszorpciónál a kromatográfiában ismert jelenség is előállhat: a komponensek szelektív adszorpciója révén ezek többé-kevésbé elkülönült zónákban dúsulhatnak. E jelenség oka abban keresendő, hogy az adszorbensből képzett rétegen kialakult adszorpciós egyensúly beállta után a rétegen valamilyen irányban átszivárgó tiszta oldószerez a fokozatosan leoldott ionokat tovább szállítja, de a különböző komponenseket különböző sebességgel. Ily módon mindegyik komponens egy különálló sávban halmozódik fel. A sávok távolsága az átszivárgás tényezőitől (például idejétől) függ. Ilyesfajta jelenséget — speciális nyomelemdúsulási lehetőségként — a természetben is megfigyelhetünk.

3. RITKAELEM-DÚSULÁS SZERVES ANYAGOKBAN

A szerves anyagokban történő eleműdúsulás több tényezőre vezethető vissza, e tényezők rendszerint együttesen fejtik ki hatásukat és csak ritkán tudunk ezek együtteséből egyetlen döntő, uralkodó tényezőt kiragadni.

A szerves dúsulás főbb tényezői:

- a) adszorpció szerves anyagokon,
- b) életfolyamatokhoz kötött nyomelemdúsulás,
- c) szerves anyagok bomlásához kapcsolódó dúsulás.

Mint látjuk, az a) tényező e folyamatokat logikailag az adszorpció fogalomkörébe, a c) tényező pedig a kémiai jelenségek közé utalná, mégis e folyamatokat — speciálisan szerves anyagokhoz való kötöttségük miatt — itt külön tárgyalhatjuk.

a) *Adszorpció szerves anyagokon*

A kolloid méretű, szerves adszorbensek jelentékeny mértékben köthetnek meg nyomelemeket. A szerves kolloidokon való komplexképződés a kémiai adszorpció jelenségekörébe tartozó fém-kelát képzés. A fém-kelát komplexek stabilitása függ a fémion méretétől, töltésétől (ionpotenciál) és polarizációs sajátságaitól. Legstabilisabbak az átmeneti elemek kelát-komplexei. A fém-kelátok vagy a szerves anyagon történő adszorpció révén keletkeznek, vagy már korábban (az élő szervezetben) képződtek. Ez esetben a jelenség átvezet a b) pontba sorolt jelenségcsoportba.

NICHOLLS és LORING (1962) megállapítása szerint szerves üledékek nyomelemdúsulásában a szorpciós jelenségeknek van döntő szerepük, a többi tényező jelentősége kisebb. A kőszénképződés alapját adó növényi anyag egykori életfolyamatai valószínűleg csak a Co, Ni és Mo dúsulásához járulnak hozzá.

b) *Életfolyamatokhoz kötött nyomelemdúsulás*

Régen ismeretes jelenség, hogy az élő szervezet életfolyamatai kapcsán bizonyos nyomelemeket dúsít. Így például baktériumok tevékenysége is okozhat nyomelemdúsulást, de jól ismertek a klorofill, a hemoglobin, a porfirinek fém-kelát komplexei. Sok esetben e fémkomplexek képződését nem sikerült egyértelműen magyarázni. Tekintsük például a V dúsulását a kőolajokban és aszfaltokban. E jelenség általánosan elterjedt értelmezése szerint a vanádium a porfirinekben még az életfolyamatok kapcsán kötődött meg (az állatok vérében). Később azonban kiderült, hogy a kőolajokban levő porfirinek nem minden esetben tartalmaznak vanádiumot; továbbá az is bebizonyosodott, hogy a jelenleg élő állati és növényi szervezetekben a V általában nem dúsul jelentősen, viszont ahol dúsul (például a Holothuriák és Ascidiák vérében), ott nem porfirin-komplex formájában van jelen.

BLUMER (1950) feltevése szerint a bitumenekbe a szervezet elpusztulása után kerül a V és akkor épül be a porfirinbe.

A kőszénekben dúsuló ritkafémek eredetére vonatkozóan az irodalomban található vélemények megoszlanak. GOLDSCHMIDT (1937) például a Ge-dúsulás értelmezésére azt a feltevést tartotta valószínűbbnek, hogy a Ge nem a növény anyagából kerül a szénbe, hanem az elhalt szerves anyag adszorbeálja a keringő vizekből. Ez ellen szól azonban az a tapasztalati tény, hogy a Ge a kőszénekben éppen a legkevésbé adszorpcióképes komponensben, a vitritben dúsul. Ezzel a véleménnyel szemben állnak BREGER és SCHOPF (1955) vizsgálatai, ők szenesedett faanyagban talált magas Ge-koncentrációk alapján arra következtettek, hogy a Ge-t már az élő fa gyűjti. (A Ge-dúsulásra vonatkozó újabb vizsgálati eredményekre a Ge részletesebb tárgyalásánál még visszatérünk.)

VINOGRADOV (1959) megállapításai szerint a növények különösen a következő nyomelemeket gyűjtik, illetve dúsítják: Zn, Mn, Li, Cu és Se. Mivel a mikroflóra igen gyorsan szaporodik, ezért ez a tényező jelentősen számításba jöhet ritkafém-dúsulás szempontjából.

KRAUSKOPF (1956) — több szerző kísérleti adatai alapján — kilenc tengeri állatra vonatkozóan kiszámította 11 elem átlagos dúsulási tényezőjét. A dúsulási tényező azt a számot jelenti, mely megadja, hogy ezekben a szervezetek-

ben hányszorosára nő az illető elem koncentrációja a tengervízben mérhető átlagos koncentrációval szemben. A nyert dúsulási tényezők átlagértékei a következők:

Ni	5 000	Ag	1 000 — 7 000
V	17 000	Pb	2 600
Zn	32 000	Cu	2 600
Mo	200	Cd	27 000 — 67 000
Cr	200	Bi	1 000
Co	7 000		

Mint látható, különösen a Ni, V, Zn, Co, Ag és Cd dúsulása jelentékeny. Ez némi magyarázatul szolgálhat a fenti elemek szerves üledékekben való gyakori dúsulására.

NG SIEW KEE és BLOOMFIELD (1961) kísérletet végzett néhány nyomelem oxidjának oldhatóságára anaerob fermentáció hatásának kitett növényi anyagokban. A kinyert anyagban a fémkomplexeket képezve, valódi (nem kolloid-diszperz) oldat alakjában volt jelen. Az oldat komplexei stabilak, a fém még a levegő oxigénjének hatására sem vált ki. A stabilitást azonban megzavarhatja a ferrovas jelenléte. Ez levegőn ferrivassá oxidálódva hidroxid alakban kicsapódik és vele együtt a komplexben kötött nyomelemek is kicsapódhatnak. Legkönnyebben leválik a vassal a Mo és V, ezután csökkenő hajlammal a Zn > Cu > Co > Ni.

c) Szerves anyagok bomlásához kapcsolódó dúsulás

A szerves anyagok pusztulását kísérő bomlástermékek többféleképpen idézhetnek elő ritkafém-dúsulást. A bomlás kapcsán keletkező kén-hidrogén szulfidok alakjában lecsaphatja a közelbe kerülő fémeket. A szerves bomlás okozta pH-változás is előidézhethet helyi ritkaelem-dúsulást, ha az előálló pH-érték az illető elemre vonatkozó stabilitási tartományon kívül eső. Ilyenkor a kérdéses elem oldatából kicsapódva helyileg dúsulhat. (A pH-változás, az oxidációs állapot változása, az oldódás és kicsapódás jelensége más geokémiai folyamatok eredményeképpen is előidézhethet ritkaelem-dúsulást, ezeket a tényezőket később, a következő alfejezetben foglaljuk össze.)

SZALAY S. és munkatársai 1951 óta foglalkoznak azzal a problémával, hogy a tőzegek huminsavtartalma mennyiben befolyásolja a biolitokban tapasztalt U-dúsulást. Megállapításuk szerint az U dúsulása a növény pusztulása után következik be, vagyis az U-ra vonatkozóan nem látszik igazolhatónak az a Goldschmidt-féle elképzelés, hogy az élő növény halmozza fel és raktározza el, oldhatatlan alakban.

Az urándúsulás mechanizmusának laboratóriumi kísérletei után SZALAY S. és munkatársai más kationok dúsulásával kapcsolatban is vizsgálták a humuszsav adszorpciójának szerepét. Már az első kísérletek azt mutatták, hogy az $(\text{UO}_2)^{2+}$ -kationhoz hasonlóan kötődik a Th^{4+} -kation is, sőt a későbbi kvantitatív vizsgálatok szerint a Th^{4+} és a La^{3+} dúsítási tényezője körülbelül kétszer nagyobb, mint az $(\text{UO}_2)^{2+}$ -ioné. A humuszsavak anionmegkötő-képessége jelentéktelen. SZALAY S. és munkatársai saját vizsgálataik alapján (és más kutatók eredményeinek figyelembevételével) a periódusos rendszerben megjelölték azokat az elemeket (a 11. ábrán szögletes keretben), melyek humuszsavakon jól adszorbeálódnak, valamint azokat az elemeket, melyek humuszsavakon

Semleges pH tartományban					
kationként oldható elemek		hidroxidként kicsapódó elemek		anionként oldható elemek	
ion	ionpotenciál	ion	ionpotenciál	ion	ionpotenciál
Cs ⁺	0,60	Hg ²⁺	1,82	Nb ⁵⁺	7,25
Rb ⁺	0,68	Cd ²⁺	2,06	Ta ⁵⁺	7,35
Tl ⁺	0,68	Sn ²⁺	2,15	Se ⁴⁺	8,00
Ag ⁺	0,79	Pd ²⁺	2,50	V ⁵⁺	8,48
Cu ⁺	1,04	Pt ²⁺	2,50	W ⁶⁺	9,68
Li ⁺	1,47	La ³⁺	2,63	Mo ⁶⁺	9,68
Ba ²⁺	1,49	Zn ²⁺	2,70	Te ⁶⁺	10,7
Eu ²⁺	1,61	Cu ²⁺	2,78	Cr ⁶⁺	11,5
Pb ²⁺	1,67	Co ²⁺	2,78	Re ⁷⁺	12,5
Sr ²⁺	1,79	Ce ³⁺	2,80	Se ⁶⁺	14,3
		Ni ²⁺	2,90		
		Bi ³⁺	3,12		
		Tl ³⁺	3,16		
		Y ³⁺	3,26		
		Lu ³⁺	3,53		
		Sc ³⁺	3,70		
		In ³⁺	3,70		
		Sb ³⁺	3,94		
		V ³⁺	4,05		
		Cr ³⁺	4,76		
		Ga ³⁺	4,84		
		Zr ⁴⁺	5,06		
		Hf ⁴⁺	5,13		
		As ³⁺	5,17		
		Sn ⁴⁺	5,63		
		Te ⁴⁺	5,72		
		Be ²⁺	5,88		
		V ⁴⁺	6,35		

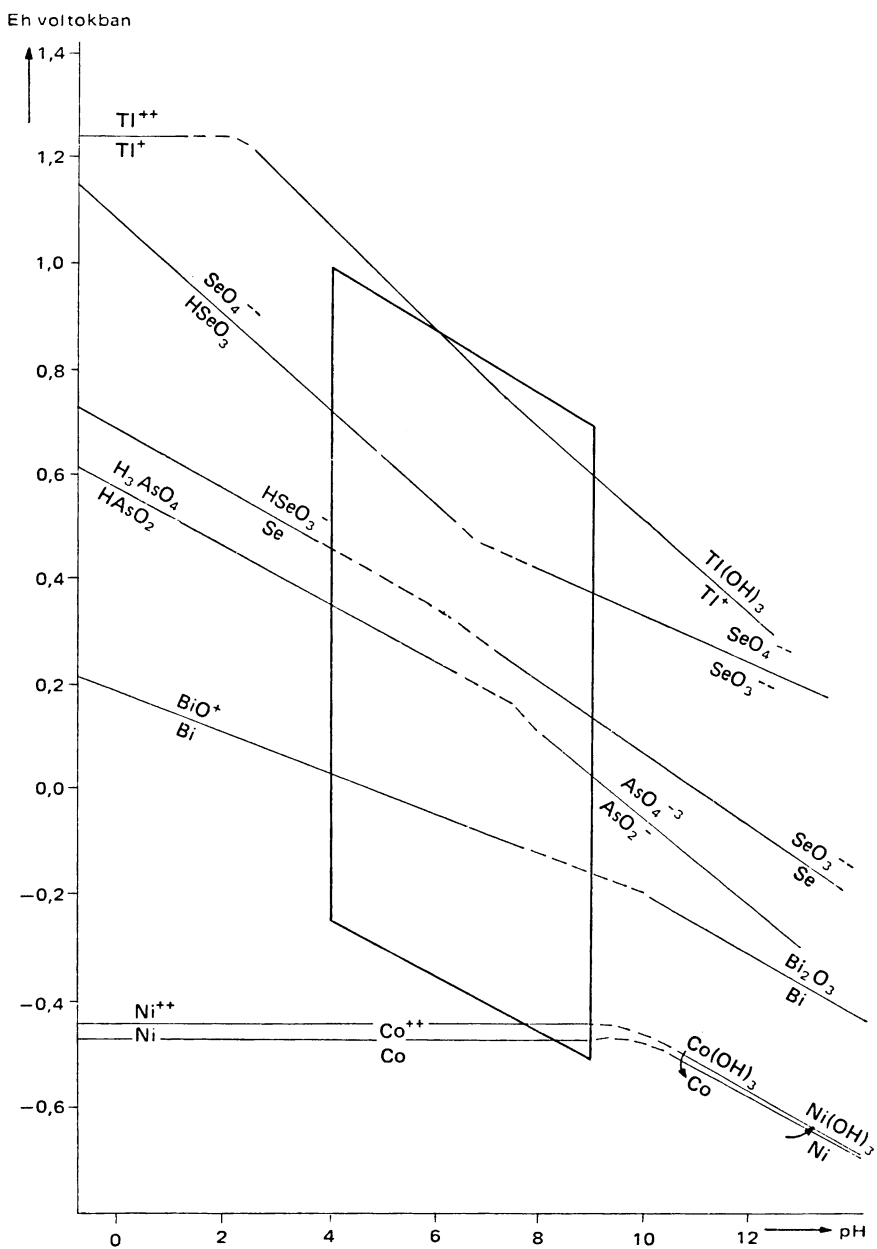
dium (ionpotenciálja: 4,05) és az 5-értékű vanádium (ionpotenciálja: 8,48) eltérő viselkedésénél is.

A 8. táblázaton tüntettük fel a semleges vizes környezetben (7 körüli pH-értékeknél) kation vagy anion alakban oldható, továbbá az ugyanott hidroxid alakban kicsapódó ritkaelemeket, nyomelemeket.

A pH megváltozása erősen befolyásolja az oldékonysági viszonyokat. Savanyú oldatokban a közepes ionpotenciálú kationok oldatba kerülhetnek, ugyanezek viszont lúgos közegben mint anionok kerülhetnek ugyancsak oldható állapotba. Tehát a pH-érték az ionok oldhatóságának, illetve kicsapódásának egyik döntő tényezője. A változó vegyértékű elemek esetében hasonlóan és közismerten jelentős a redoxpotenciál (Eh) szerepe.

KRAUSKOPF (1955) meghatározta azokat a pH és Eh stabilitási tartományokat, melyeken belül a változó vegyértékű ritkaelemek az oldatban maradnak. Diagramjait LATIMER, HILDEBRANDT, MASON és BLUMER adatai alapján szerkesztette. Néhány ritkaelemre — KRAUSKOPF nyomán — a 12. ábra tünteti fel a stabilitási tartományokat.

A pH=4-től a pH=9-ig és az Eh = -0,5 V-tól Eh = +1,0 V-ig terjedő terület öleli fel a felszíni körülmények között szokásos tartományt. Az egyes elemek oxidált és redukált alakja a folyamatos vonallal jelzett mezők határán



12. ábra. A változó vegyértékű ritkaelemek stabilitási tartományai a pH és Eh függvényében KRAUSKOPF nyomán

egymással egyensúlyban, egyidejűleg előfordulhat. A vonalak szaggatott részei azt a pH-tartományt jelzik, ahol egymásba alakulás miatt az egyensúlyi viszonyok bizonytalanokká válnak. Amelyik elem „egyensúlyi” vonala a felszíni körülményeket jelző paralelogrammát átszeli, annak mind oxidált, mind redukált formája előfordulhat a felszínen, normális körülmények között. A periódusos rendszer egyes oszlopain belüli elemek általában hasonló stabilitási tartománnyal jellemezhetők. Az egyensúlyi vonalak felett helyezkedik el az egyes elemek oxidált, alatta a redukált állapotra vonatkozó stabilitási tartománya. Kicsapódás tehát akkor áll elő, ha a viszonyok változása során kialakult új Eh- és pH-értékek már nem esnek az illető ionfajta stabilitási tartományába.

A helyi dúsulást előidéző kémiai tényezők közé kell még sorolnunk a kénhidrogén okozta lecsapódást, valamint a szulfidos ércek oxidációs zónájában fellépő szulfátképződést. Ez utóbbi oldhatatlan szulfátok kicsapódásában nyilvánul meg, amit a környezet pH-jának változása is jelentősen befolyásolhat. Szén-dioxid hatására is tapasztalható dúsulással járó kicsapódás, illetve a környezet pH-értékének olyan eltolódása, amely egyes komponensek oldódását vagy kicsapódását eredményezheti.

A fenti tényezőkhez hozzávéve a lehetséges cserebomlásokat, redukciós és oxidációs folyamatokat, a kémiai tényezők bonyolult és nem is minden esetben különválasztható szövevényével állunk szemben, melyek — különösen a felszíni folyamatokban — a ritkaelem-feldúsulást jelentősen befolyásolhatják.

5. A DÚSULÁS MECHANIKAI TÉNYEZŐI

A ritkaelem-dúsulások mechanikai tényezői főként a természetes vizek, folyóvizek, tengerek anyagszállító, illetve anyaglerakó tevékenységével függnek össze. A körülmények kedvező együttese egyes ritkaelemek gazdaságos kinyerésre érdemes dúsulásához, úgynevezett *torlatos* előforduláshoz vezethet.

A torlatok keletkezéséhez nagyon sok tényező kedvező összhangjára van szükség (földtani, földrajzi, kémiai, mechanikai), ezek közül csak a legfontosabbakat említjük.

Torlatokban csak olyan ritkaelemek dúsulása várható, melyek elemi állapotban, vagy valamely ásványuk révén az oldódásnak, mállásnak rendkívül ellenállóak (nagy a vegyületpotenciáljuk). A viszonylag nagy fajsúly és nagy szemcseméret a torlatos dúsulás másik lényeges tényezője. Az ásványtörmelék fajsúly, szemcsemérete, továbbá a vízáram sebessége, a folyómeder iránya és alakja, a folyómeder lejtésszöge — mint a torlatos telepképződés tényezői — között matematikai összefüggés állapítható meg. Kis lejtőszögű, lassan áramló víz szélesen elterülő ásványtörmelék-takarót alakít ki, melynek fajsúly és szemcseméret szerint elkülönülő zónáiban várhatók az egyes ritka-fémek. Nagy lejtőszögű, sebes vízfolyásból eredő torlatok kis kiterjedésű, de esetleg egyes ritkaelemekben különösen dús telepet hozhatnak létre.

Torlatokból főként termésaranyat, termésplatinát, monacitot, cirkont nyernek ki.

A mechanikai tényező valamivel pontosabb megfogalmazására a IV. fejezet 3. részében még visszatérünk.

III. A RITKAELEM-DÚSULÁSOK FELISMERÉSÉNEK MÓDSZEREI

A ritkaelem-kutatás terepi módszerei csak részben azonosak az érc kutatás geokémiai módszereivel. A korszerűen, jól képzett geokémikusként az elméleti tudás és a gyakorlati tapasztalat teljes tárházát alkalmazni kell a ritkaelem-kutatás felderítő és részletes fázisában egyaránt. A reménybeli területek felismerésére elegendő az elem dúsulási tendenciák megállapítása, de igazán eredményessé a kutatómunka csak a terület földtani—szerkezeti képe, az ősföldrajzi adatok és a geokémiai folyamatok ismeretében válik. Mivel azonban még a hasonló típusú területeken sincs két teljesen azonos terep-probléma, ezenfelül ismeretlen tényezők még utólag is megváltoztathatják az elemeloszlás helyi képét, nehéz a kutatás terepi munkájához módszertani előírásokat adni, csupán irányelveket ajánlhatunk.

A feladattól függően a terepi ritkaelem-kutatás kétféle alapelvekből indulhat ki: 1. ha általános tájékozottságra törekszünk, akkor keresnünk kell a ritkaelemek eloszlását adott területen, 2. ha egy-két ritkaelem kutatása a feladat, akkor olyan területen keressük a kérdéses elemeket, ahol a dúsulásuk elméletileg a legvalószínűbb.

Sok esetben a második kutatási típus az első, általános tájékozódó vizsgálatnak adataira épül. Az egyes elemek kutatására ez utóbbi a költségesebb, de feltétlenül több eredménnyel kecsegtető módszer.

Mindkét vizsgálati típusnál a tájékozódó jellegű fázist az anomáliák részletesebb kutatása követi. Ebben a fázisban már sem a célkitűzés, sem a módszer elvileg nem különböző, mert a vizsgálatnak már csak a dúsulást mutató elem vagy elemcsoport területi, illetve mélységi elterjedésére, továbbá pontos koncentrációjának meghatározására kell irányulnia és végeredményként a várható készletek becslését kell nyújtania.

1. TERÜLETI RITKAELEM-KUTATÁS

A ritkaelemek területi eloszlásának vizsgálata lényegében geokémiai térképezés, melynek léptékét a kutatás célkitűzése, fázisa és a terület földtani képződményeinek változatossága szabja meg. A geokémiai térképező munkát csak földtani-fejlődéstörténetileg jól ismert területen lehet megkezdeni és a

geokémiai térkép alapja szerkezetföldtani, ősföldrajzi, kőzetgenetikai térkép legyen.

A területi geokémiai térképezés iránt az érdeklődés növekvőben van. Ez nemcsak a világszerte növekvő ritkafém-szükséglettel függ össze, hanem a geokémiai térképek egyéb irányú hasznosításával is. Egy-két más irányú hasznosítást is példaként említve: földtani fáciesek geokémiai jellemzése; az agrológiában a hasznos nyomelemek hiányát mutató és a káros nyomelemekben többlettel rendelkező termőterületek körülhatárolása; metamorf kőzetek esetében a kiindulási kőzetanyag eredetének vizsgálata stb.

A területi ritkaelem-kutatás gyakorlati kivitelére öt éves munkánk során a következő tapasztalatokat gyűjtöttük:

a) *A mintavétel módja*

A geokémiai ércutatásnál alkalmazott mintavételi előírásokat csak az esetben alkalmazhatjuk, ha egy speciális területen célszerűnek látszik a talaj-takarót vizsgálni, vagy hidrometallometrikus vizsgálatokat végezni, illetve akkor, ha nagy kiterjedésű, homogén képződményt hálószerű mintavétellel kutatunk meg.

A területi ritkaelem-kutatásnál a mintavétel módját a terület földtani adottságai és a kutatás fázisa (átnézetes vagy előzetes-részletes fázis) befolyásolja. Az előbbi szempont a mintázás elvét, az utóbbi pedig a mintázás sűrűségét érinti.

A mintagyűjtés elvét úgy kell megállapítani, hogy az a terület földtani felépítését figyelembe véve földtani szelvényeken alapuljon.

Magmás kőzetterületen, a vulkanológiai felépítés szerint, minden kőzet-típust — beleértve az utómagmás folyamatok által elváltoztatott kőzetanyagot is — meg kell mintázni. Miután a vulkáni összletekben többnyire nagy felszíni elterjedésű képződmények szerepelnek, így az átnézetes kutatási fázisban km^2 -enként 5—6 kőzetminta vizsgálata elegendő az illető képződmény geokémiai jellemzésére. Kisebb képződményfoltok esetén, vagy előrehaladottabb kutatási fázisban a mintavételi pontokat célszerűen sűríteni kell.

Üledékes kőzetterületen a mintavétel alapvető szempontja a terület rétegtani felépítése. Ebből kiindulva a mintázást részben dőlésirányú, részben csapásirányú szelvényben végezzük. A fáciesváltozásokra is tekintettel kell lenni és minden faciesterületről egy szelvényt (felszíni vagy fúrásszelvényt) meg kell mintázni. Az átnézetes kutatási fázisban ez mintaszelvényként szolgálhat minden hasonló korú és fáciesű területre. Általános alapelvként kimondható, hogy az átnézetes kutatási fázisban minden kőzetváltozathoz legalább egy mintát be kell gyűjteni.

Kristályos kőzetterületen a mintagyűjtés szintén szelvények szerint történik. Ilyen területeknél különösen tekintettel kell lenni a bonyolult szerkezeti felépítésre és a folyamatos rétegsor összeállítására. Egyébként a kristályos kőzet eredetétől függően a mintavételi szabályok ugyanazok, mint a magmás és üledékes kőzeteknél. Itt is arra kell törekednünk, hogy minden képződményből legalább egy minta vizsgálatra kerüljön.

A részletesebb kutatási fázist az anomáliát mutató területekre célszerű alkalmazni. Ilyen esetben a mintázásra már hálózatos sűrítést kell végezni és a produktív képződmények vastagságának megállapítására fúrásokat mélyíteni.

Részletes kutatásnál a szokásos mintavételi szabványokat, normákat lehet alkalmazni.

A minta nagyságát is a kőzetanyag mineműsége szerint kell megválasztanunk, mert feltétlenül érvényesülnie kell annak az alapelvnek, hogy a kőzetösszetből kivett mintának az egész összetet jellemeznie kell. Homogén összetet jellemzésére kisebb mintadarab is elegendő.

A korszerű kutatási elvek szerint általában nagy mintaszámmal dolgoznak, ha ezenfelül még a megbízhatóság növelésére nagy mintadarabokat is gyűjtünk, akkor a kutatás költségeit igen megnöveljük. Meg kell tehát találnunk mind a minták számára, mind a mintadarabok nagyságára azt az optimális, kompromisszumos mennyiséget, mely a megbízhatóság veszélyeztetése nélkül a költségráfordítást a lehetőség szerint csökkenti. Jó segítséget nyújt ebben a matematikai statisztika, melynek segítségével az átlagos alapösszetételt a legmegbízhatóbban lehet optimális számú reprezentatív mintával jellemezni. Különösen kívánatos a mintázásnál figyelembe venni a matematikai statisztikai elveket akkor, ha az eredmények feldolgozását is statisztikus értékeléssel végezzük.

b) A kőzetminták laboratóriumi előkészítése

Az aprítás, porítás, átlagolás szokásos laboratóriumi műveleteit a ritkaelem-kutatásra begyűjtött kőzetmintákon is a szokásos módon alkalmazzuk, de ezenfelül sokszor fellépnek a kőzetelőkészítéssel szemben egyéb követelmények is. Gyakran nem elégedhetünk meg azzal, hogy a kőzetminta elem- és nyomelemtartalmát meghatározzuk, hanem szükséges azt is tudnunk, hogy egyik vagy másik elem a kőzet melyik ásványösszetevőjében dúsul és a dúsulás módja is fontos lehet. Szükségünk van tehát a kőzet monominerális frakcióira. E frakciók előállítására a szokásos fajsúly-, szemcseméret szerinti elválasztást, mágneses, elektrosztatikus szeparációt, egyes esetekben a mikroszkóp alatti válogatást alkalmazzuk. A nyert ásványfrakciók tisztaságát röntgendiffrakcióval, vagy kevésbé bonyolult esetekben optikai úton ellenőrizzük. Ha a laboratórium mikroszondával rendelkezik, akkor feleslegessé válik az ásványok különválasztása, mert közvetlen információt nyerhetünk az egyes ásványszemcsék kémiai összetételéről.

c) A kőzetminták laboratóriumi vizsgálata

A ritkaelem-kutatás legelterjedtebb laboratóriumi módszere sok év óta, de még napjainkban is az optikai színeképelemzés és a fluoreszcenciás röntgenszíneképelemzés.

Nem célja ennek a munkának a színeképmódszerek részletes ismertetése, csak annyit kell említenünk, hogy az alkalmazott eljárást is a kutatási fázistól tesszük függővé. Az átnézetes fázisnál az általános tájékozódás a cél, ilyen esetben a színeképelemzési eljárást úgy módosítjuk, hogy egy felvétellel minél több elemre nyerjünk kielégítő pontosságú információt. A részletesebb kutatási fázisban, vagy ha a vizsgálat csak 1–2 elemre, esetleg egy elemcsaládra terjed ki, akkor a keresett elemekhez legalkalmasabb gerjesztési körülményeket alkalmazva pontosabb mennyiségi meghatározásokat végezhetünk nagyobb ér-

zékenységgel (l. ZENTAI P. módszerismertetését, 1967). A színeké-analitikai módszerek ellenőrzésére kémiai analitikai eljárásokat (pl. spektrofotometriás módszereket) alkalmazhatunk.

2. EGYES RITKAELEMEK VAGY RITKAELEM-CSOPORTOK KUTATÁSA

Egyes ritkaelemeket, vagy ritkaelem-csoportokat keresni általában olyan területeken és olyan képződményekben célszerű, ahol dúsulásuk geokémiailag indokolt. Elemenként tanulmányozni kell tehát az előfordulásuk és dúsulásuk módozatait és ismert telepeik geokémiai jellegét, hogy az analógiák alapján könnyebben felismerhessük a reménybeli telepeket.

Mielőtt az elemenkénti részletes ismertetésbe kezdünk, kiragadunk néhány olyan eljárást, melyet ritkafém-prospekcióra gyakrabban alkalmaznak. Az egyes elemek speciális, prospekciós vizsgálati módszereire az elemek tárgyalásánál külön kitérünk.

Az érctelepek felkutatásának módszereit G. TISCHENDORF (1968) három tényező szerint csoportosította:

1. regionális tényezők,
2. helyi tényezők,
3. az érctelep diszperziós udvarának indikátor elemei.

Ez a csoportosítás a ritkaelemek prospekciójára is alkalmazható azzal a megjegyzéssel, hogy míg az érctelepek kutatásánál leggyakrabban a 3. módszert használják, addig a ritkaelem-kutatásnál, ahol a diszperziós udvarok analitikai eljárásokkal kimutatható mértékű kialakulására kevesebb a lehetőség, az első két módszer kerül előtérbe.

A regionális tényező nagyobb földtani egységre kiterjedő adottság, mely elsődleges alapfeltétele lehet a ritkaelem-dúsulás kialakulásának. Magában foglalja a földtani és szerkezeti felépítést, a közettani jellegeket, a földtani-geokémiai fejlődéstörténetet, az ősföldrajzi viszonyokat, továbbá az elemmobilizációt és a migrációt elősegítő körülményeket.

A regionális tényezők közé sorolhatjuk például a granitoidok jellegéből és kémizmusából a várható ritkafém-dúsulásra levonható következtetéseket.

Közismerten kedvező jelnek számít ritkafém- és ércdúsulás szempontjából a gránit-biotitokban az Sn-tartalom megnövekedése.

A szakirodalomban egyre több említést és adatot találhatunk az *indikátor elemekről*, melyeknek az átlagosnál nagyobb koncentrációja, esetleg egy más elemhez való aránya figyelmeztet valamilyen telep kialakulásának lehetőségére. A. A. BEUS és A. A. SITNIN (1968) összehasonlító táblázatokat készített érchozó és nem-produktív gránitok indikátor elemeire. Táblázataikból kiemeljük a következő adatsorokat, melyek első csoportja egyes ritkaelemek dúsulását jelző indikátor elemekre, második csoportja pedig a W-, Sn- és Ta-telepeket jelző indikátor elemekre vonatkozik (9. és 10. táblázat). A. A. BEUS és munkatársa a 9. és 10. táblázatban feltüntetett adataikat a Szovjetunió különböző gránitos területeinek kőzetanyagára vonatkozó elemzésekből statisztikai módszerekkel nyerte. A kritériumaikat reálisnak tartják, mert az ércetartalmú

Indikátor elemek Li-, Be-, Sn-, W-, Nb-telepek jelzésére

Az indikátor elem vagy elemarány (zárójelben a figyelembe vett minta- szám)	Átlagos előfordulás g/t-ban	
	ércesedett gránitokban	meddő gránitokban
Li (60)	80 ± 20	37 ± 6
Sn (75)	15 ± 4	5 ± 1
Mg/Li (40)	75 ± 30	270 ± 80
Zr/Sn (40)	30 ± 10	76 ± 20

kőzettípusok és a meddő típusok között a felsorolt indikátor elemekre határozott (5–30-szoros) koncentrációkülönbségek adódtak.

Megkísértük a fenti kritériumokat a velencei-hegységi gránitos köze-
tekre alkalmazni, azonban meg kellett állapítanunk, hogy nem kaptunk egy-
értelmű eredményeket. Az üde gránittípusban a 9. táblázat alapján a gránit
jellege nem dönthető el, mert két adat az első, két adat a második típusba
utalja azt. A gránit átlagos Li-tartalma 70 g/t, Mg/Li aránya 71, Sn-tartalma
1,5 g/t és Zr/Sn aránya 126. Hasonlóképpen nem kaptunk egyértelmű választ
akkor sem, amikor a 10. táblázat kritériumait a velencei-hegységi pneumatoli-
tos kőzetképződményekre akartuk alkalmazni. Előre bocsátjuk, hogy e kép-
ződményekben — vizsgálataink szerint — nemegyszer 250, sőt 400 g/t W-
tartalmat találtunk. Ezen képződmények *átlagos* W-tartalma 69 g/t, Sn-tar-
talma 27 g/t, Li-tartalma 30 g/t, Mg/Li aránya pedig 166. A Rb-ra vonatkozóan
nincs adatunk. Mint látható, a komoly indikációk ellenére is van az adatokban
ellentmondás. Azt a következtetést kellett tehát levonnunk, hogy óvakodnunk
kell attól, hogy a geokémiai eredményeket csak önmagukban tekintsük és ne
vegyük egyidejűleg figyelembe a szerkezetföldtani, kor és egyéb tényezőket,
továbbá a mellékkőzet szerepét.

L. V. TAUSON, V. D. KOZLOV és M. I. KUZ'MIN (1968) a gránitok érchozó
jellegét inkább a kőzet képződési mélységével és a könnyenilló tartalmával
hozzák kapcsolatba és ezzel megerősítik SZÁDECZKY-KARDOSS E. (1955) ré-
gebbi megállapításait. A szerzők az összetétel és a képződési mélység szerint a
gránitintrúziókat négy csoportba sorolják: abisszikus batolit, mezo-abisszikus
batolit, hipabisszikus intrúziók kevés könnyenilló tartalommal, hipabisszikus

10. táblázat

Indikátor elemek W-, Sn- és Ta-telepek jelzésére pegmatitokban, apogránitokban

Az indikátor elem vagy elemarány (zárójelben a figyelembe vett minta- szám)	Átlagos előfordulás g/t-ban	
	ércesedett gránitokban	meddő gránitokban
W (40) (kvarctelérben, greizenben)	5 ± 1	$2 \pm 0,3$
Sn (80)	25 ± 5	$2 \pm 0,7$
Li (80) (Ta-telepek jelzése főként pegmatitokban)	120 ± 20	60 ± 10
Rb (80)	300 ± 15	200 ± 30
Mg/Li (80)	30 ± 5	200 ± 50

intrúziók sok könnyenilló anyaggal. Az abisszikus batolitok képződési mélysége általában 8–10 km, a hipabisszikus intrúziók 2–4 km mélységűek. A tapasztalat és az elméleti megfontolások szerint is az *ércdúsulásra* legkedvezőbb perspektívákat a magas illóanyag-tartalmú hipabisszikus intrúziók nyújtják, a legkevésbé reményt nyújtó pedig a mezo-abisszikus batolit. Kedvezően ítéltető meg az a kőzet, melyben 0,25–0,30% vagy ennél nagyobb a F-tartalom.

Az ón-, a fluor- és a titántartalom között keresett összefüggést L. V. TAUSON, M. I. KUZ'MIN és L. V. LEGEYDO (1966). Két kőzetsorozatot vizsgáltak, melyek közül az egyik (Sokuy) óntelepekkel áll kapcsolatban, a másik (Shakhatamin) nem. A Sokuy-i kőzetsorozatban az óntartalom a biotitban dúsul és az ón a fluorral áll pozitív korrelációban, a Shakhatamin-i összlet kőzeteiben az óntartalom inkább az amfibolban és a szfénben dúsul és a Ti-nal van szoros korrelációban. Az utóbb megfigyelt jelenségek arra utalnak, hogy ebben a kőzettípusban az ón már a kőzetképződés korai fázisában koncentráldott. A gránitprospekció egyik módszere tehát a gránit monominerális frakcióinak vizsgálata óntartalomra. Sokat ígérő az a gránit, melyben az óntartalom főként a biotitokban dúsul.

A velencei-hegységi gránitot ebből a szempontból is megvizsgáltuk. NAGY B. (1967) adatai szerint a velencei-hegységi üde gránitban a biotittartalom 7,5%. A biotitban az ón 20 g/t koncentrációban jelentkezett, a többi ásványfrakcióban az Sn színeképp-analitikailag nem volt kimutatható. A telérgránit biotitjában az Sn-tartalom 300 g/t-ra emelkedik, ami az elmondottak szerint igen kedvező jelnek számít.

Gyakran felmerülő kérdés, milyen kőzettani és geokémiai jelegek döntik el azt, hogy egy bázikus vagy ultrabázisos masszívum nyújt-e reményt jelentős Ni-dúsulásra? A legkézenfekvőbb kritérium az egész masszívumra kiterjedő átlagosnál nagyobb nikkellkoncentráció, amit T. I. NYUPPENEN (1966) szerint pontosabban a koncentráció-koefficiens bevezetésével fejezhetünk ki. A koncentráció-koefficiens (K_k) alatt azt a viszonyszámot értjük, melynek számlálójában a kérdéses összlet átlagos Ni-tartalma áll, nevezőjében pedig az illető kőzettípusra az irodalomban található Ni-koncentráció világátalaga. A koncentráció-koefficienseket a *Vinogradov*-féle világátalagok figyelembevételével a következőképpen írhatjuk fel:

$$\text{bázisos kőzetekre:} \quad K_k = \frac{K_{\text{átl.}}}{160}$$

$$\text{ultrabázisos kőzetekre:} \quad K_k = \frac{K_{\text{átl.}}}{2000}$$

Ha $K_k > 1$, akkor anomális Ni-koncentrációról és reménybeli dúsulásról beszélhetünk.

T. I. NYUPPENEN a Ni-prospekció alapjául egy másik gyors módszert is ajánl. Egy tapasztalati nomogramot készített, mely a kőzet SiO_2 -tartalma és az átlagos Ni koncentrációjának logaritmusai közötti összefüggést tünteti fel. A nomogram gyakorlatilag egy egyenes; a Ni-anomáliát mutató kőzeteknél az SiO_2 -log Ni %-ot mutató összefüggések pontjai az átlagot jelző egyenestől jobbra helyezkednek el (13. ábra).

A *Nyuppenen*-féle kritériumokat egyértelműen kedvező eredménnyel alkalmaztuk a kőszegi vas-hegyi serpentin kőzetekre. E kőzetek átlagos Ni-koncentrációja 0,23%, az átlagos SiO_2 -tartalma pedig 39,63%. Ebből

látható, hogy a koncentráció-koefficiens értéke még akkor is nagyobb 1-nél, ha a világtáblát nem 0,12%-nak, hanem 0,20%-nak fogadjuk el. A Nyuppenen-féle nomogramon pedig az SiO_2 —Ni % összefüggését ábrázoló adatok döntő többsége a jobb félterbe esik.

Az üledékes kőzetek prospekciójánál regionális tényezőnek számít a kőzetanyag származása, fajtája, a lehordási terület kőzettani, geokémiai jellege, az üledékképződés fáciestényezői. Általános megállapítás például az, hogy a mészkövek ritkábban tartalmaznak értékes nyomelemeket, mint a homokkövek és főként az agyagos kőzetek, mégis némely esetben éppen a mészkövek lehetnek értékes nyomelemek hordozói. Regionális vonatkozású megfigyelés az, hogy nagy kiterjedésű szárazföldi üledékek esetében ritkábban számíthatunk helyi összetételbeli változásra, mint tengeri eredetű üledékeknek.

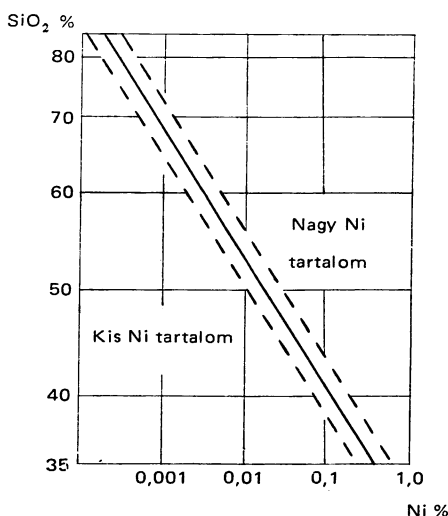
Az átalakult kőzetek regionális tényezőinek vizsgálata a legnehezebb és a legkevesebb tapasztalattal alátámasztott. Ismeretes, hogy az átalakult kőzeteknél az egymástól független paraméterek száma sokkal nagyobb, mint a magmás vagy üledékes kőzeteknél. A kiinduló kőzet összetételével szemben elemdúsulást, pontosabban jelentős elemkoncentráció-változást természetesen csak az allokémiái (és nem izokémiái) metamorfózistól várhatunk. Leginkább a metasomatikus folyamatokra kell felfigyelnünk.

A metasomatózis különböző típusai különféle nyomelemcsoportok dúsulását idézik elő. A turmalinosodás a bór dúsulásán kívül gyakran áll kapcsolatban kassziterit- és volframit-telepek kialakulásával. A greizenesedés a fluorásványok megjelenésén kívül szintén kassziterites ásványok dúsulásával járhat. A szkarnosodás oxidos és szulfidos ércásványok megjelenését eredményezheti. A metamorfózisnak, mint regionális tényezőnek a vizsgálata tehát ebből a szempontból igen nagy fontosságú.

A helyi tényezők csak szűkebben lehatárolt területen működnek és a regionális tényezők által nyújtott dúsulási lehetőséget a működési területen realizálják. Lényegileg ide kell sorolnunk minden olyan dúsító tényezőt, melyet már a II. fejezetben részletesen ismertettünk (pl. szerves dúsítás, pH- és redox viszonyok alakulása, mechanikai tényezők stb.), de ide tartozik a kontakt hatás, az utómagmás folyamatok helyi hatása stb.

A regionális tényezőt ismerve, a területi ritkaelem-kutatás legfontosabb prospekciós feladata az anomáliaterületek kijelölésén túlmenően a helyi dúsulási tényezők felismerése.

A diszperziós udvarok vizsgálata, mint említettük, a ritkaelem-kutatásnál kisebb jelentőségű módszer, azonban nemegyszer mégis sikerrel alkalmazható.



13. ábra. Nomogram a Ni-anomáliák becslésére NYUPPENEN (1966) szerint

Az ércetestek körül kialakult primer és szekunder diszperziós udvarok geokémiai vizsgálata különösen a szulfidos ércek utáni kutatómunka fontos módszere. Szulfidos érceken kívül azonban alkalmazzák más érc típusok és azok oxidációs zónájának vizsgálatára is. A prospekciós munka rendszerint hidrogeokémiával kezdődik, mely jó szolgálatot tehet a diszperziós udvarok határainak megállapításánál. Ezután következik a talajtakaró, vagy ha az nincs, akkor a kőzetanyag rendszeres, hálószerű mérési pontokban való vizsgálata. A prospekciós munkát a vertikális elterjedés érdekében az anomália-területekről származó fúrásanyag vizsgálatával célszerű teljessé tenni. Sok esetben hasznos segítséget nyújt a növényzet geokémiai nyomelemvizsgálata is.

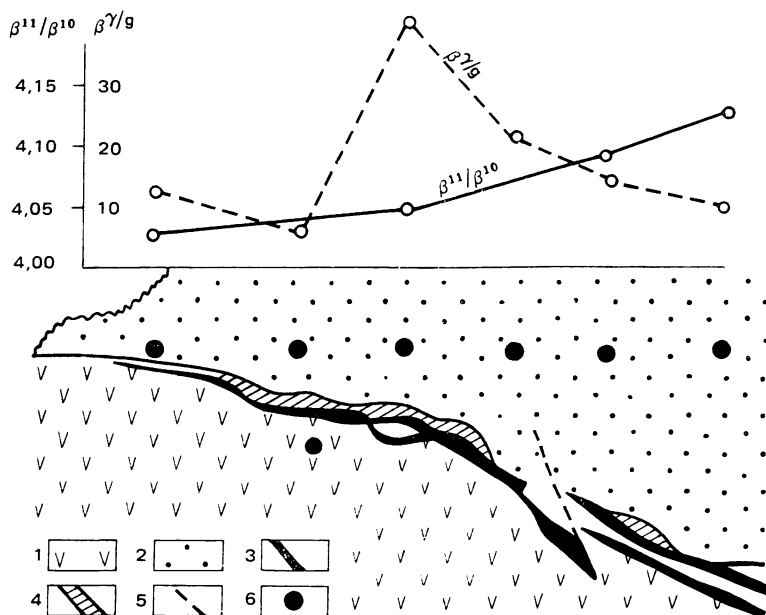
Néhány példát ragadunk ki annak bemutatására, hogy e módszer sokszor hasznos a ritkalelem-kutatásnál is.

A hidrotermális ércesedésre és a hidrotermális folyamatok kapcsán dúsló ritkalemekre azonos prospekciós eljárásokat alkalmazhatunk. Ezen eljárások közül az utóbbi időben nagy figyelmet fordítanak a higanynak, mint indikátor elemnek a szerepére. SAUKOV már 1946-ban mutatott rá arra, hogy az ércelések körül a Hg igen nagy aureolában szóródik. Ezt a jelenséget a szovjet kutatók, majd később más országokban is ércelések prospekciójára kezdték alkalmazni. A módszer nemcsak kifejezetten Hg-telepek, hanem általában hidrotermális telepek megkeresésére alkalmas. A megfigyelések szerint a Hg-anomáliák gyakran az ércetesttől több km távolságban is felismerhetők. E nagyfokú mozgékonyság a Hg nagymértékű volatilitásával függ össze. A Hg klarkja igen alacsony, átlagosan 0,06—0,09 g/t. Ha a vizsgált területen a Hg-tartalom eléri, vagy meghaladja ennek tízszeresét, azaz 1 g/t-t, ekkor ezt már Hg-anomáliának kell tekinteni. Speciális színképgerjesztéssel elérhettük, hogy 1 g/t Hg-koncentrációt már ki tudunk mutatni, így módon egy hasznos prospekciós eljáráshoz jutottunk.

Geokémiai kutatómunkánk során VETŐ I. a Tokaji-hegységben kovásodott, agyagásványosodott riolitufában nagy kiterjedésben mutatott ki Hg-anomáliákat. A Hg-tartalom ezekben a kőzetekben 3—30 g/t között változik és a Hg-nyomokat jelentős (több száz g/t) As- és Sb-dúslás kíséri. A klarkértéknél 20—30-szor nagyobb Hg-tartalmakra az irodalmi példák alapján fel kell figyelnünk.

A prospekciós eljárások korszerűsítését, pontosítását világszerte fokozottan szorgalmazzák, ennek kapcsán újszerű kezdeményezésekre figyelhetünk fel. Ilyen pl. JU. P. SHERGINA és A. B. KAMINSKAYA (1965) munkája. A szerzők a bór-izotópok arányának változását használták fel ércelések mélységének becslésére. A módszer alapja a következő: a bór a magmatitok fontos kőzetalkotó ásványaiban, főleg a plagioklászokban izomorf rácshelyettesítőként található. A hidrotermális oldatok hatására azonban a rácsból könnyen kiszabadul, mobilizálódik és rendszerint komplex borátok alakjában az oldatok nagyobb távolságra is elszállítják. A szállítás közben azonban lehetőség nyílik a bór-izotópok frakcionációjára. Laboratóriumi kísérletekből már régebben ismeretes ugyanis, hogy a B^{11} izotópot tartalmazó molekulák mobilabbak, mint azok, melyekben B^{10} izotóp van. E jelenségnek molekula-finomszerkezeti értelmezését adták.

Ha izotóp-frakcionáció a szállítás közben valóban bekövetkezik, akkor a bór izotóp-összetétele a diszperziós udvar különböző helyein függ a bór szállító oldat kiindulási helyétől való távolságtól, illetve a felszínen mérve, a kiindulási hely mélységétől.



14. ábra. B izotóparányok és a B eloszlása érctelep felett SHERGINA és KAMINSKAYA (1965) szerint

1. Riolit, 2. andezit, 3. polimetallikus ércetelér, 4. barit, 5. vető, 6. mintavételi pontok

Az említett szerzők mérései azt mutatták, hogy a bór-izotópok eloszlása nem teljesen egyértelműen változik, mert az izotóp-frakcionációt egyéb folyamatok (pl. izotóp ioncsere) részben módosíthatják. Megállapították azonban azt is, hogy sokkal kifejezőbb a kép akkor, ha természetes, bórszállító oldatok migrálnak a teléreken, illetve repedéseken keresztül. A telérzónák csatornákat szolgáltatnak az áramló oldat számára, a telérkitöltő anyagok viszont jó bór-adszorbensek. Az előkísérletek és az ebből levont következtetések igazolására ismert ércetelér felett mérték részben a B-koncentráció alakulását, részben az izotóparány változását. Mérési eredményeiket a 14. ábra szemlélteti, melyen a vizsgált telér szelvényét tüntették fel. A telér riolit—andezit határ közelében a riolitban van. Az érc mezotermális képződésű, polimetallikus jellegű. Az érce-sedés az alpi mozgás kapcsán jött létre, az érctestecskék a vetővel párhuzamosan helyezkednek el. Látható, hogy a vető mentén elhelyezkedő érctestek felett a bórtartalom maximumot mutat, továbbá a B^{11}/B^{10} arány az érctesttől távolodva egyenletesen növekszik (4,030-tól 4,130-ig). Miután a bór kimutatása, továbbá a B-izotópok meghatározása is színekép-analitikailag megoldható feladat, a módszert még azok a laboratóriumok is használhatják, ahol tömeg-spektrométer nem áll rendelkezésre, de nagy feloldóképességű optikai spektrográfuk van. A bórprospekciónak az itt tárgyalt módon való rendszeres alkalmazásáról azonban még nincs tudomásunk.

A biogeokémiai prospekción a ritkaelem-kutatásnál nem mindig sikeres. Japánban egy munkacsoport (NOBORU YAMAGATA, YUKIO MURAKAMI és TESUYA TORII, 1960) biogeokémiai módszert próbált ki serpentines területen Cr-dúsulás felkutatására. A serpentinek mállásából vöröses vagy szürkéssárga

agyagtakaró képződött 20 cm-től 1 m vastagságig és ezen dús vegetáció nőtt. Lombos nagy fák őszi levélzetét gyűjtötték be vizsgálatra. Méréseik szerint azonban a növényzet Cr-tartalma a növényfajták szerint rendkívül nagy különbségeket mutatott. Ezenkívül a módszer nem is bizonyult elég érzékenynek és a talajtakaró Cr-tartalmának a vizsgálata sokkal érzékenyebb eljárásnak mutatkozott. Ezzel szemben sok szerző tapasztalata szerint a Se vizsgálatára a biogeokémiai módszerek jól beválnak.

Ritkaelemek prospekciójára a hidrogeokémiai módszerek is csak kivételes esetben alkalmasak és csak dúsabb ércesedést jeleznek (pl. rézérc). Szórt ritkaelemek nyomait természetes vizekben rendszerint nehéz kimutatni.

Összefoglalóan G. N. SCHTSCHERBA szavaira (1961) emlékeztetünk, aki szerint a rejtett ritkaelem-dúsulások felkutatására eddig gyűjtött tapasztalatok azt mutatják, hogy prognózisokat nem készíthetünk előre megszabott sémák szerint, hanem csak a kérdéses terület alapos ismerete, kőzetanyagának sokoldalú vizsgálata és a metallogenetikai viszonyok tanulmányozása után.

IV. A RITKA- ÉS MIKROELEM-DÚSULÁSOK RÉSZLETES TÁRGYALÁSA

ÁLTALÁNOS MEGJEGYZÉSEK

A ritkaelem-dúsulások legfontosabb geokémiai, fizikai, kristálykémiai, kolloidkémiai, biológiai, mechanikai tényezőinek megismerése után kövessük ezen tényezők szerepét az egyes elemek dúsulásainál.

Jelen munkának nem célja az egyes elemek geokémiáját adni, erre vonatkozóan kitűnő hazai és külföldi szakkönyveink alapos felvilágosítást nyújtanak. Tárgyalásmenetünk nem is követi az elemek geokémiájának szokásos tárgyalási sorrendjét és geokémiai csoportjait, inkább azt a gyakorlati célt tartottuk szem előtt, hogy áttekintést nyújtsunk egyes meghatározott földtani és közettani felépítésű — és adott geokémiai jellemzőkkel körülhatárolható — területek várható ritkaelem-dúsulásairól.

A hazai viszonyokra is alkalmazható analógiák felismerése érdekében számba kell vennünk az elemek jelentősebb előfordulásait, lehetőleg helyesen értelmezni dúsulásuk módját, és részletesen meg kell ismernünk előfordulásuk körülményeit és genetikai jellemzőit.

A savanyú, a bázisos és az üledékes kőzetekben dúsuló ritkaelemek csoportját külön tárgyaljuk. Az ily módon történő elhatárolás természetesen nem lehet tökéletes, mert több olyan elem van, amelynek dúsulása pl. magmás és üledékes kőzetekben is egyaránt bekövetkezhet. Ezért némely esetben a tárgyalás menetében egy-egy elemre többször is vissza kell térnünk. Az egyes elemek tárgyalásánál röviden összefoglaljuk az utolsó évtizedben nyert hazai eredményeket.

1. A SAVANYÚ MAGMÁS KŐZETEKBE DÚSULÓ RITKA- ÉS MIKROELEM

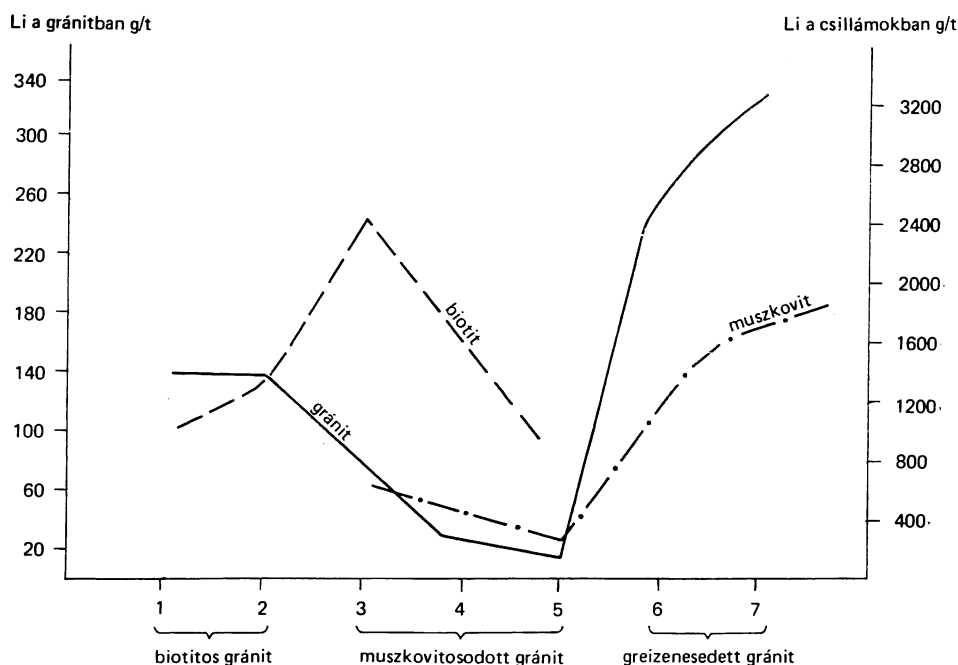
Ebben a csoportban tárgyaljuk a gránitos kőzetekhez, a gránit utólagos elváltozást szenvedő típusaihoz, a gránitképződés utómagmás fázisaihoz, és végül a hidrotermális ércesedéshez kötött elemek dúsulásait.

Az egyes csoportokba sorolható elemeket a növekvő rendszámuk sorrendjében tárgyaljuk.

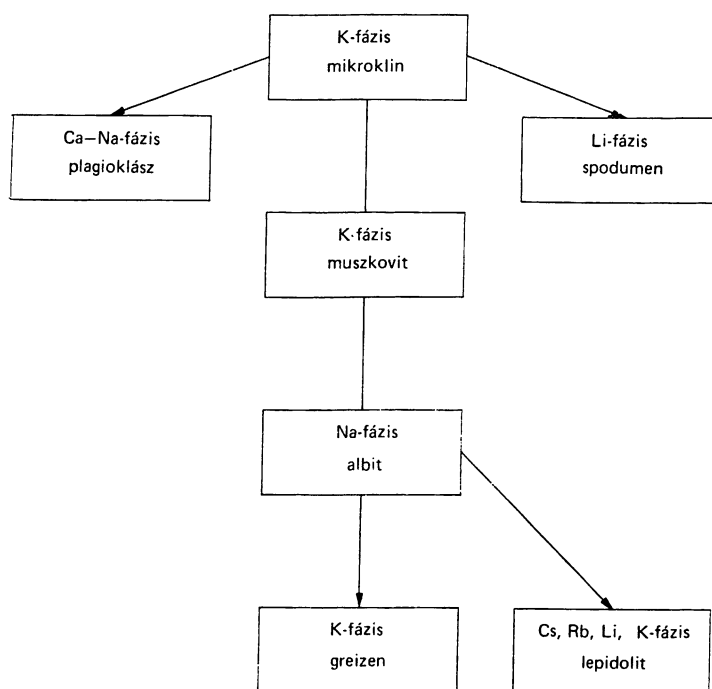
Lítium

Dúsulás magmás kőzetekben

A lítium dúsulása a gránitokban a bázisos kőzetekhez viszonyítva 50–100-szorosnak adódik. Az újabb vizsgálatok alapján nyilvánvalóvá vált, hogy az egyes gránitok Li-tartalma erősen különböző. Így pl. a nyugat-texasi gránit Li-tartalma 71 g/t, a hong-kongi gránit pedig 23 g/t (HORSTMAN, 1957). Már GOLDSCHMIDT vizsgálatai óta ismeretes az is, hogy a Li-nak a Mg-mal és a Fe^{2+} -mal szoros kristálykémiai kapcsolata van, amennyiben a Li^+ hasonló ionsugara következtében a vas-magnézium szilikátokban izomorf helyettesítőként beépülhet. A gránit ásványai közül a Li fő hordozója a biotit, vagyis a Li ebben az ásványban a leggyakoribb izomorf helyettesítő. A Mg–Li helyettesítés a Goldschmidt-féle elembebocsátás (admission) jelenségével magyarázható, mert hasonló ionsugarú, de nagyobb vegyértékű elemet helyettesít. Miután ilyen folyamat általában a rácsenergia csökkenését eredményezi, bekövetkezésének termodinamikai valószínűsége csekély. A biotitokban azonban a $\text{Mg}/\text{O}, \text{OH}/6$ oktaéderekben a Mg-nak közvetlen, szoros kapcsolata van két OH-csoporttal (ez a kapcsolat pl. az amfibolokban és a piroxéneknél lazább), ugyanakkor a Li erősen pozitív jellege biztosítja az OH-csoportokhoz való erős vonzódását, ami a biotitokban való helyettesítésnél kedvezően valósulhat meg.



15. ábra. A gránitok Li-tartalmának változása BEUS (1961) nyomán



16. ábra. A pegmatitképződés fázisai GINSBURG (1960b) szerint

A biotitokban észlelt Li-dúsulást az is előnyösen befolyásolja, hogy ezek az ásványok általában a magma kristályosodásának későbbi szakaszában képződnek, amikor már viszonylag nagyobb a magmaolvadék Li-tartalma.

SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) a Mg—Li helyettesítést úgy értelmezi, hogy a valóságban $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) \rightarrow (\text{Li}^+, \text{Al}^{3+})$ kettős helyettesítés történik. E helyettesítés energetikailag indokolja a Li-nak a magma késői kristályosodási fázisában való jelentkezését.

A granitoid magmák differenciációs sorában tehát a Li dúsulása a biotittartalom növekedését követi.

A Li dúsulásának további tényezője az illó komponensek relatív dúsulása a granitoidok maradékmagmájában. E tényezővel magyarázható a Li megjelenése az utómagmás hatásra elváltozott gránitokban, továbbá a pegmatitokban. A gránitok Li-tartalmának változását a biotittartalom, illetve a greizenesedés függvényében BEUSS (1961) igen szemléletesen ábrázolta (15. ábra). Az ábrán jól látszik a kezdeti magasabb Li-érték, mely a biotittartalommal függ össze. A második — az előbbinél jelentékenyebb — dúsulás a greizenesedés eredménye. A szaggatott görbék mentén a biotitok és muszkovitok Li-tartalmának változása a granitoid sorozatban követhető.

A világ lítiumtermelésének döntő része a pegmatitos, pneumatolitos és metasomatikus fázis képződményeihez kapcsolódik, a Li geokémiáját ezekben a fázisokban kissé részletesebben kell tehát áttekintenünk.

A. I. GINSBURG (1960b) vizsgálatait alátámasztják FERSZMAN-nak a pegmatitok geokémiai fejlődésére vonatkozó elméletét. A pegmatitképződés különböző fázisait GINSBURG a 16. ábrán feltüntetett módon ábrázolta. Mint

látható, a lítium a pegmatitképződés két fázisában jelenik meg, a korai kristályosodási fázisban és az egyik utófázisban (metaszomatikus fázis).

A Li ásványai

A pegmatitok legfontosabb lítiumásványai a következők:

spodumen (Li-piroxén) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, elméletileg kb. 8% Li_2O -tartalommal,

lepidolit $\text{KLiAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, elméletileg kb. 7,7% Li-tartalommal,

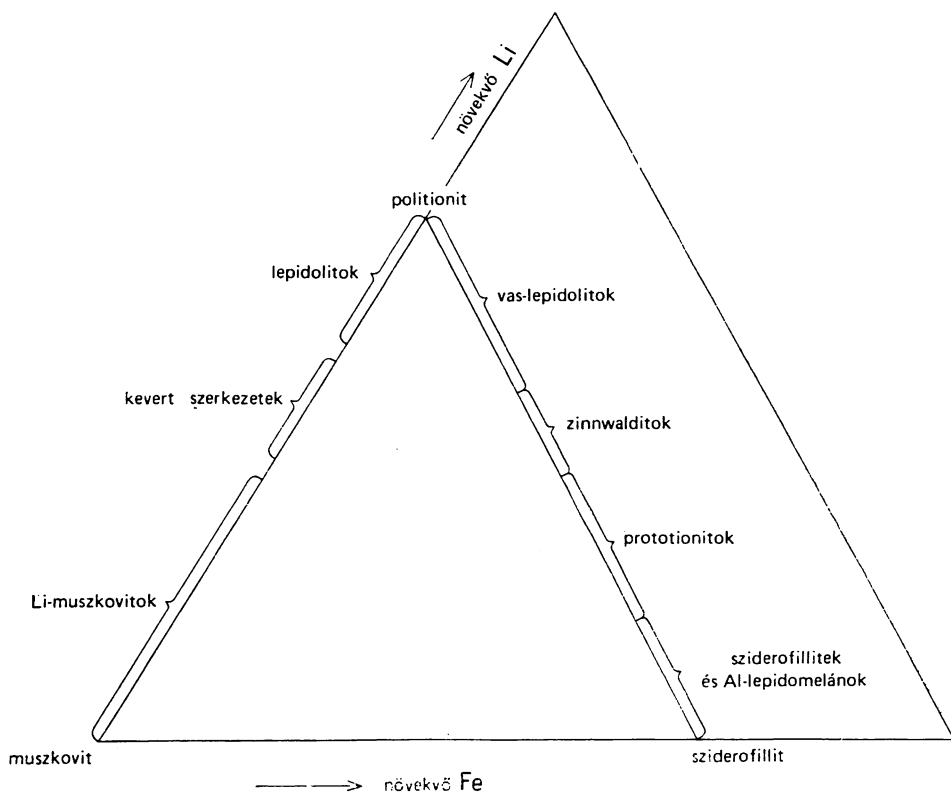
amblygonit (Li, Na) $\text{Al}[(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})]$, elméletileg kb. 10% Li_2O -tartalommal,

petalit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$, elméletileg kb. 5% Li_2O -tartalommal,

trifillit-litiofillit sor Li/Fe, Mn/ PO_4 , elméletileg kb. 9,5% Li_2O -tartalommal.

(A lepidolitban a Li-on kívül gyakran jelentősebb mennyiségű Rb és Cs is előfordul.)

GINSBURG szerint a két lítiumfázisnak megfelelően két fő típus, a spodumenes és a lepidolitos típus különböztethető meg. A spodumenes típusban a



17. ábra. A Li-ásványok izomorf sora FOSTER (1960) szerint

leggyakoribb Li-ásványt, a spodument rendszerint mikroklin és kvarc kíséri. A petalit és az ambligonit is inkább a spodumenes fázisban gyakori. Ebbe a típusba tartoznak a legfontosabb kanadai Li-előfordulások (Kings Mountain), valamint a Kola-félszigeti előfordulás. A lepidolitos típus az albitizációt követő fázisban fordul elő. A lepidolitot gyakran kíséri topáz, kassziterit, niobit.

A lepidolitos típusba tartoznak a dél-rodéziai (Bikita), délnyugat-afrikai (Karibib), az indiai, franciaországi, olaszországi (Elba-sziget), a svédországi és norvégiai előfordulások. A lepidolitos típusú pegmatitok vagy lepidolitos-graizenes képződmények rendszerint a gránit-, vagy granodioritintrúziók szegélyzónáiban helyezkednek el. A Cseh-Szász Érchegeységben (Zinnwald) a fő Li-ásvány a zinnwaldit (vas—lítium csillámféleség).

GINSZBURG és BERKHIN (1953) feltételezi, hogy a pegmatitos kőzetekben muszkovitból és biotitból metasztatikus hatásra lepidolit képződhet. Ha a metasztatizációnál a helyettesítés nem tökéletes, akkor az előbb említett csillámok és a lepidolit heterogén keveréke állhat elő. M. D. FOSTER (1960) a Li-csillámok beható tanulmányozásakor az $Al \rightarrow Li$ és a $Fe^{2+} \rightarrow Li$ helyettesítések alapján a muszkovitból, illetve a sziderofillitből (a flogopit-biotit sor nagyobb Fe^{2+} - és kisebb Mg-tartalmú tagja) vezeti le a lepidolitot, a vas—lítium csillámokat és a zinnwalditot.

A két helyettesítési sort FOSTER a 17. ábrán bemutatott módon szemlélte. A muszkovitból, illetve a sziderofillitből kiinduló izomorf sorok közös ideális szélső tagja a politionit. A sorban a 3,3%-nál kisebb Li_2O -tartalmú tagok muszkovit szerkezetűek, míg a 3,4—4,0% Li_2O -tartalom felett a lepidolitszerkezet lép fel. A sorozat végén, az elméletileg maximális Li-tartalmú tagban a Li_2O mennyisége 7,7%.

FOSTER kristálykémiái vizsgálataihoz mintegy 80 alumínium—lítium csillám és 45 vas—lítium csillám elemzési adatát gyűjtötte össze az irodalomból. Ezek az elemzési adatok nemcsak az izomorf sorok felismeréséhez segítettek hozzá, hanem ezek alapján bizonyos geokémiai korrelációkat is felismert. A mi szempontunkból ezek a korrelációk igen lényegesek, mert a Li-csillámok felkutatásához is segítségül szolgálhatnak. A csillámelemzésekben általánosan megfigyelhető, hogy a Li_2O -tartalom növekedésével a F-tartalom is növekszik, míg a SiO_2 - és az Al_2O_3 -tartalom csökken. A fluortartalom és az OH-tartalom között fordított arány mutatkozik. Ezek az összefüggések azonban inkább csak korrelációknak mondhatók, mint arányoknak vagy függvényeknek, mert több feltűnő kivétel is akad. Geokémiaiilag a Li-nak a F-ral való korrelációja a legfontosabb, mert alátámasztja azt a feltevést, hogy a pegmatitos-pneumatolitos folyamatokban LiF-ként együtt migrálnak.

A spodumenes és a lepidolitos fő típusok mellett a harmadik fontos Li-ásványcsoport az ambligonit gyűjtőnévvel összefoglalt, F- és (OH)-tartalmú foszfátsorozat. E sorozat szélső tagja a montebrazit, melynek maximális Li_2O -tartalma mintegy 10%. A dél-rodéziai (Bikita), a délnyugat-afrikai (Karibib), a kongói és a franciaországi Li-előfordulások ambligonittartalma jelentős. Ez az ásvány — nagy Li-tartalma miatt — jelentősen növeli ezeknek az előfordulásoknak az értékét.

G. AUBREY (1963) nyomán a 11. táblázatban mutatjuk be a főbb Li-ásványok előfordulását a világ fontosabb és termelés alatt álló pegmatitos-pneumatolitos Li-telepeiben.

A Li üledékes előfordulásaira (Searles Lake, kaliforniai, kanadai hektorit stb.) a megfelelő fejezetben még visszatérünk.

Előfordulás		Ásvány
Afrika Dél-Rodézia	Bikita Salisbury	lepidolit, petalit spodumen, ambligonit
DNy-Afrika	Karibib	lepidolit, petalit, ambligonit
Kongó	Manono	ambligonit
Dél-Afriakai Unió	Namaqualand	spodumen
India	Jophur	lepidolit
Szovjetunió	Transbajkál Kola-félsziget Krivoj Rog	spodumen, lepidolit spodumen spodumen
Kanada	Val d'Or Cat Lake	spodumen, lepidolit spodumen, lepidolit
Észak-Amerika	Kings Mountain	spodumen
Franciaország	Montebras	lepidolit, ambligonit
Német Demokratikus Köztársaság és Csehszlovákia	Érchegység	zinnwaldit

Jelentősebb Li-dúsulást a hazai gránitos képződményeinkben a legújabb vizsgálatok sem mutattak ki. A velencei-hegységi gránitokban a Li átlag-koncentrációja (60 g/t) alig haladja meg a savanyú kőzetekre számított világ-átlagot. A gránit ásványösszetevői közül a Li fő hordozója itt is természetesen a biotit (300 g/t). Bizonyos mértékű, de nem jelentékeny helyi Li-dúsulást találtunk a Velencei-hegység hidrotermálisan elváltozott palaösszleteiben. Az ebben található karbonátos telérekben 300 g/t, a kvarcerekben pedig 250 g/t Li-tartalmat mértünk.

A Li-prospekció módszerei

A ritkaelemek prospekciójára vonatkozó, korábban már ismertetett általános eljárásokon felül nagyon sok elemre speciális vizsgálati módszereket is ismerünk.

A lítium pegmatitos-pneumatolitos előfordulásainak felkutatására az első lépcső a terület pegmatitos-pneumatolitos elváltozásainak megkeresése.

JEDWAB (1955) a pegmatitos ritkaelemek prospekciójának három alapvető problémájáról beszél:

1. adott gránitos területen milyen módon lehet pegmatitos ásványosodás jelenlétére következtetni,
2. ismert pegmatit-előfordulás esetén milyen módon lehet az ásványtársulást gyorsan meghatározni,
3. ismert ásványtársaságú pegmatitok esetében miként lehet az egyes

ásványok relatív mennyiségét a különböző zónás kifejlődésekben megadni?

1. Az első problémára vonatkozóan a következő támpontok nyújthatnak segítséget:

a) A spodumentartalmú pegmatitok és a greizenes, lepidolitos pegmatitok rendszerint a gránit- vagy a granodiorit-intruziók szegélyzónájában találhatóak.

b) A pegmatitos ásványosodás jelenléte a gránit ásványaiban (földpát) az átlagosnál magasabb Sn-tartalom esetén valószínűsíthető (pneumatolitos hatás).

c) A Li mozgékony, könnyen kioldódó elem, így bizonyos kedvező körülmények között remélhető, hogy a pegmatitlep feletti reziduális talajban anomális Li-koncentrációt észleljünk. Hozzá kell azonban fűznünk, hogy a prospekciónak ez a módja eddig csak kevés esetben járt eredménnyel.

2. A *Jedwab*-féle második problémára vonatkozóan a következő megjegyzéseket tehetjük:

A Li fontosabb ásványai külső megjelenésükről többnyire felismerhetők, sok esetben azonban elváltozások vagy kilúgzások miatt külső megjelenésük, alakjuk és színük megváltozik, felismerésük optikai eljárásokkal nem mindig könnyű. Röntgendiffraktométeres vizsgálattal a Li-ásványok kimutatása általában lehetséges, jelenlétüket ezenkívül a Li analitikai kémiai meghatározásával is igazolhatjuk. A lepidolitot rendszerint Rb és Cs jelenléte is jelzi.

3. A harmadik probléma, a pegmatitlepek zónássága és a Li-tartalom zónák szerinti változása csak a telep részletes és rendszeres közettani, kémiai, színekp-analitikai, illetve röntgendiffrakciós vizsgálata alapján deríthető fel. A zónásság tanulmányozása nagyon lényeges a pegmatittelér genetikai problémái szempontjából — mivel a kristályosodási sorrendre utal — továbbá a ritkaelemek koncentrációjában várható ingadozások szempontjából is.

A pegmatitok zónásságának fontosságára kiragadhatunk egy konkrét irodalmi példát. MACHAIRAS (1963) guyanai pegmatittelérek zónásságát vizsgálta és megfigyelései a következők: a pegmatittelérek általában a gránit-masszívum és a palaköpeny érintkezésénél találhatóak. A zónás szerkezetű pegmatitok általában nyomelemekben sokkal gazdagabbak, mint a nem zónás, homogén eloszlású pegmatitok. Valószínűnek tartja, hogy a zónás szerkezetű pegmatitok később keletkeztek, akkor, amikor a maradék magma ritkaelem-tartalma feldúsult. A guyanai pegmatitoknál a zónás típusban három fő zónát tudtak megkülönböztetni: 1. a palaköpeny közvetlen érintkezési határán fekete, turmalinos zóna alakult ki, e zóna jellemző ritkaeleme a bór; 2. a következő zóna ásványai a kvarc, albit, berill, kassziterit, bizmutin, niobotantalit stb., jellemző ritkaelemek a Be, Sn, Nb, Ta, Bi, B; 3. a legbelső zónában a főbb ásványok: lepidolit, spodumen, albit, ambligonit, berill, niobotantalit, kassziterit. Ritkaelemek: Li, Be, Ta, Sn. Ez a zóna a pegmatittelér középtáján gyakran meg-megszakadó lencsesor alakjában jelentkezik.

Mindebből tehát látható, hogy a Li-prospekció a pegmatitlepen belül is csak rendszeres zónavizsgálat révén adható meg.

A lítium világgazdasági adatai

A lítium iránti érdeklődés a második világháború után jelentősen megnövekedett. 1939-től 1953-ig az évi lítiumtermelés az Egyesült Államokban pl. negyvenszeresére nőtt. Másik jellemző számszerű adatként megemlítjük, hogy Dél-Rodéziában 1950-ben 170 t Li-ásványt bányásztak, 1955-ben pedig 82 000 tonnát. Feltűnő, hogy 1957-től kezdve a közölt világtermelési adatokban némi visszaesés mutatkozik. Ennek azonban valószínűleg az az oka, hogy a Li növekvő atomtechnikai jelentősége miatt a rávonatkozó adatközlés éppen a legutóbbi években hiányos.

A lítium keresettségét világpiaci ára is mutatja, 1 kg nagy tisztaságú Li ára kb. 1000 Ft.

A fém kinyerése általában 1% Li_2O -tartalomnál már gazdaságos. Ha megfelelő dúsítási lehetőség áll rendelkezésre, akkor a gazdaságosság már kisebb koncentrációértékeknel is fennáll. Német szakembereknek például sikerült mágneses elválasztással és flotálással az érchegegyégi előfordulás zinnwaldit-tartalmát dúsítani, ily módon 3% Li_2O -tartalmú koncentrátumot állítottak elő (HORN és RADEISKE, 1959).

A lítiumnak körülbelül ötvenféle alkalmazási területe ismeretes. A term nukleáris technikában a felhasználás jelentősége abban áll, hogy lassú neutronok hatására $\text{Li}^6/n\alpha/\text{H}^3$ magreakciója révén tríciumgyártásra lehet használni (hidrogénbomba). Másik lényeges szerepe a reaktorteknikában van, ahol hűtőanyagként használják. Kiváló neutronabszorbens tulajdonsága révén előnyösen alkalmazható az atomtechnika más területein is. A rakétaipar is alkalmaz lítiumötvözeteket. A lítiumot továbbá az üveg- és porcelánipar és a szerves vegyipar is használja.

A világ lítiumtermelésének döntő része az Egyesült Államokból, Kanadából, Dél-Rodéziából és Franciaországból kerül ki. A világ lítiumtermelésének körülbelül 4/5-ét az Egyesült Államok dolgozza fel, rajta kívül a nagy fogyasztók közé tartozik még a Szovjetunió és Japán.

B e r i l l i u m

Dúsulás mélységi, magmás kőzetekben

A berillium dúsulása is főleg a savanyú magmához kapcsolódik, gránitokban mért átlaga körülbelül tízszerese a bázisos kőzetek átlagának. Dúsulási körülményei sokban hasonlóak a lítiuméhoz, az újabban talált, gazdaságilag hasznosítható Be-előfordulások azonban más dúsulási folyamatok kapcsán jöttek létre.

1955-ig a berilliumtartalmú pegmatitok voltak csaknem egyedüli forrásai a világ berilliumszükségletének. Rendszerint csillámok vagy lítiumásványok bányászatának melléktermékeként állították elő. Kézi válogatással rendszerint 10–12% BeO -tartalmú dúsított terméket lehetett a berilltartalmú pegmatitokból előállítani.

A Be^{2+} -ion a kristályszerkezetekben rendszerint a Si^{4+} -ot helyettesíti. BEUS (1961) rámutatott arra, hogy ezt a helyettesítést a vegyértékkülönbségek kiegyenlítésére rendszerint egy másik, nagyobb vegyértékű elem egyidejű be lépése kíséri. Ezért a Be-helyettesítéskor gyakori a Ti, a Zr és a ritkaföldfémek

beépülése a kristályszerkezetbe. RANKAMA és SAHAMA (1950) például a La jelenlétét a K-földpátokban a $K \rightarrow La$, $Si \rightarrow Be$ egyidejű kettős helyettesítéssel magyarázza. A Li-hoz hasonlóan a Be esetében is, a Be és Si vegyértékkülönbsége által okozott kedvezőtlen energiaviszonyok miatt, a Be csak a késői magmás kristályosodáskor jelenik meg. A Be dúsulása is a pegmatitos, pneumatolitos fázisban éri el maximumát. Ebben a fázisban önálló ásványai is vannak.

A Be fontosabb ásványai

A leggyakoribb berilliumásvány a *berill*: $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$, amely főleg pegmatitokban fordul elő, de található kvarctelésekben, palákban, ritkán egyéb kőzetekben is. A berill zöld színéről általában felismerhető, de van egy halvány zöldessárga, néha csaknem piszkosfehér színű változata, melyet a gyakorlatlan szem nehezen ismer fel, vagy összetéveszthet kvarccal, földpáttal.

A természetes berill rendszerint tartalmaz Na-, Li- és Cs-nyomokat is. Az ásvány átlagos berilliumtartalma 10–14%. A BeO-tartalom nagyobb alkáliatartalom esetén kisebb. Az alkáliatartalmú berillek színe rendszerint fakóbb mint az alkáliamenteseké. A berill még körülbelül 2% vizet is tartalmaz, mely csaknem 800 °C-on távozik el belőle, mégsem tekintik szerkezeti víznek, mert eltávozása nem jár szerkezeti változással.

A gyakoriságban második helyen álló berilliumásvány a *helvin*. Általános képlete: $3BeO(Mn, Fe, Zn)O_3SiO_2(Mn, Fe, Zn)S$. A különböző arányú Mn-, Fe- és Zn-helyettesítések révén a helvin-sorozat különböző szélső tagjai állhatnak elő, így a mangándús tag maga a *helvin*, a sorozat vasban gazdag tagja a *danalit*, és ritkábban előforduló, cinkben gazdag változata a *genthelvin*. Utóbbi ásványok BeO-tartalma körülbelül a berillével azonos: 11–14%. A helvin rendszerint kontaktmetamorf telepekben, szkarn kőzetekben és szulfidos kontakt telepekben fordul elő vörösesbarna kristályokként. Megjelenése alapján a gránáttal könnyen összetéveszthető.

A *danalit* a gránitpegmatitok egyik ritkább Be-ásványa, pirometaszomatikus telepekben is előfordul.

A *genthelvin* igen ritka Be-ásvány, coloradói pegmatitokból mutatták ki.

Berilliumban igen gazdag és az utóbbi években nagyobb gyakorlati jelentőséget nyert másodlagos Be-ásvány a *bertrandit*: $Be_4Si_2O_7(OH)_2$. Kis mennyiségben, de szórta általában előfordul a gránitpegmatitokban, földpátos telésekben, sőt a legújabb vizsgálatok szerint Utah államban harmadidőszaki vulkáni tufákban is. Ezek gazdaságos kinyerésre alkalmas előfordulások. A bertrandit kimutatása röntgendiffraktométerrel rendszerint nehézségekbe ütközik, mert a legerősebb, jellemző vonala a fluorit vonalával egybeesik, pedig a fluorit a bertrandittartalmú mintákban gyakori kísérő ásvány.

A *krizoberill*: $BeAl_2O_4$ ritkább ásvány, szintén kis mennyiségben fordul elő a pegmatitokban, ezenkívül palákban és torlatokban is megtalálható, de nem elterjedten. Ugyancsak a ritkább berilliumásványok közé tartozik a *fenakit* (Be_2SiO_4), mely rendszerint azon pegmatitokban fordul elő, ahol nincs krizoberill.

A *gadolinitben* a ritkaföldfémek mellett Be is gyakori. Előfordul ezenkívül a berillium még számtalan szilikátos, oxidos ásványban járulékos elemként,

így a gránitpegmatitok muszkovitja is gyakran tartalmaz berilliumot. Ez idő szerint azonban az ilyenfajta előfordulásoknak még nincs gyakorlati jelentősége.

Pegmatitos Be-előfordulások

A lítiumhoz hasonlóan a berillium is a maradékmagmában, az illó komponensekben gazdag fázisban dúsul és az olvadékkal egyensúlyban levő vízgőzből kristályosodik ki. Erről tanúskodik a berillkristályok viszonylag nagy mérete. JAHNS és munkatársai (1959) laboratóriumi vizsgálatokra hivatkoznak, melyekkel a feltételezett magmás modellt utánozva tanulmányozták a nagyméretű berillkristályok keletkezésének körülményeit.

Nem minden pegmatitlep tartalmaz gazdaságos kinyerésre érdemes mennyiségű berilliumot, sőt a pegmatitok jelentős része nem tartalmaz többet, mint az átlag gránit. Sok megfigyelés alapján az az általános következtetés, hogy a zónás pegmatitokban és ott is csak egyes zónákban várható jelentékeny berilliumdúsulás.

DAVIES (1958) a lítium és berillium pegmatitos előfordulásaiban bizonyos antagonizmusra mutatott rá. A Li-pegmatitoknak a berillium nem rendszeres kísérő eleme, de ha mégis jelen van, akkor a Be a lítiumzóna külső részén dúsul, közel a pegmatittelér szegélyéhez. A berillium — DAVIES szerint — főleg akkor mutat jelentékeny dúsulást, ha a Li-ásványok mennyisége csekély.

BEUS és FEDORTSUK (1955) rámutatott arra, hogy a Be-tartalom a pegmatitképződés későbbi szakaszaiban jelentékenyebb, itt a berillium már nemcsak önálló ásványaival jelentkezik, hanem a földpátok és csillámok rácsszerkezetébe is belép. Fenti szerzők szerint az egyes pegmatittípusokban a Be-tartalom a következő:

- nem albitosodott, ritkaföldfémeket és berillt nem tartalmazó pegmatitokban átlag 2—10 g/t Be;
- berilltartalmú, de ritkaföldeket nem tartalmazó pegmatitokban átlag 10—25 g/t Be;
- 0,01—0,1% berilltartalmú pegmatitokban átlag 15—57 g/t Be;
- 0,2—0,5% berilltartalmú pegmatitokban átlag 100—250 g/t Be van.

Mindezek alapján DAVIES a Be előfordulásának átlagát a pegmatitokban 20 g/t-nak adja meg. Hazai vizsgálataink során a velencei-hegységi pegmatitos képződményekben a Be helyenként a 200 g/t-t is eléri.

A Davies-féle megfigyelés lényegileg FERSZMAN (1940) pegmatitfázisai, illetve pegmatittípusa alapján is várható. A pegmatitfázisok elhatárolása a keletkezési hőmérséklet és nyomás alapján történik. Az ismert pegmatitelőfordulások a fázisok valamelyikébe besorolhatók. FERSZMAN a gránitmagma teljes fejlődéstörténetében a 800 °C-os képződési hőmérséklettől a 100 °C-os hidrotermális fázisig a megkülönböztethető fázisokat a csökkenő hőmérséklet sorrendjében A, B . . . K betűkkel jelölte. A gránitok pegmatitos és pneumatolitos fázisához tartozó jellemző ásványos összetételeket FERSZMAN nyomán a 12. táblázatban foglaljuk össze. Mint ezen látható, a berill a Ferszman-féle E fázisban, a Li-ásványok az F és G fázisban jelentkeznek. A határ az egyes fázisok között természetesen nem éles, de az észlelt viszonylagos elkülönülés itt is nyilvánvaló.

GINSZBURG értelmezése szerint a berill a pegmatitok Na-fázisában a leggyakoribb (16. ábra).

A berilliumdús pegmatitok leggyakoribb ásványtársulása: muszkovit + albit + kvarc + niobo-tantalit. A berilliumban leggazdagabb coloradói pegmatitok részletes vizsgálati adataiból az tűnik ki, hogy ezek is mind zónás szerkezetűek. A zónákban a berillium eloszlása a következő:

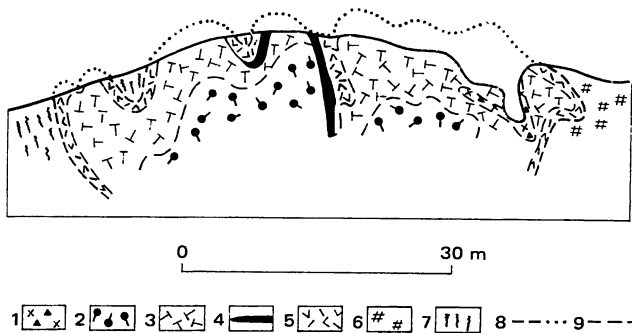
Hőmérsékletfázisok	Ásványos összetétel
600 °C pegmatitos (D)	írásgránit, ortit, monacit (Ti, Nb, Ta, ritkaföldek)
500 °C pegmatitos (E, F)	turmalin, csillám topáz, berill
400 °C pneumatolitos (F, G, H)	Li-ásványok Mn-ásványok, foszfátok

1. a kontakt zónában akkor fordul elő kevés berill, ha a belső zónák berilliumban dúsak;
2. a külső zónában az előbbihez hasonló esetekben, de rendszerint valamivel nagyobb koncentrációban fordul elő a berill;
3. a középső zóna berillben a legdúsabb;
4. a pegmatitmag zónája is csak akkor tartalmaz Be-ot, ha a középső zóna berilliumban gazdag.

A 18. ábrán az egyik, kitermelés alatt álló dél-dakotai pegmatitelőfordulás földtani szelvényét mutatjuk be J. J. NORTON és munkatársai (1958) nyomán. A szelvényen két pegmatitintrúzió különböztethető meg, a berill a csillámban gazdag kontakt zóna belső fala mentén található. A berillzónát egy dúsan pertites zóna követi.

A Be egyéb előfordulásai

A berillium iránti fokozott érdeklődés a második világháború után arra készítette az Egyesült Államok kutatóit, hogy egyre több nem-pegmatitos berilliumelőfordulást találjanak. A kutatások 1948–1950 között folytak, az



18. ábra. Dél-dakotai berilltartalmú pegmatittelep földtani szelvénye NORTON és munkatársai (1958) nyomán

1. Kvarc-spodumen pegmatit, 2. pertit-kvarc pegmatit, 3. pertit-kvarc-plagioklász pegmatit, 4. plagioklász-kvarc-muszkovit-berill pegmatit, 5. plagioklász-kvarc-muszkovit pegmatit, 6. amfibolpala, 7. kvarc-csillámpala, 8. pegmatitszegély, 9. pegmatitkifejlődések határa

eredményeiről WANNER, HOLSER, WILMARTH és CAMERON (1959) monografikus munkában számolt be. A kutatás viszonylag kevés kitermelésre érdemes előfordulást eredményezett. A vizsgált berilliumelőfordulásokat úgy értékelték, hogy gazdasági szempontból a pegmatitos előfordulásokon kívül egyes berilltartalmú kvarctelérek vagy helvintartalmú kontakt képződmények jöhetnek számításba. Coloradóban (Lake George) kitermelésre érdemesnek mutatkozott egy berilltartalmú kvarctelér. E telér a berillen kívül kis mennyiségű fluoritot, galenitet, szfaleritet, bertranditot, szideritet, kalkopiritet is tartalmazott. Másutt volfrámtartalmú kvarctelérben találtak berilliumtartalmú ásványokat. New Mexicóban (Iron Mountain) egy kontaktmetamorf eredetű előfordulásban helvin dúsult fel kitermelhető mennyiségben.

1960-ig tehát berilliumot főként pegmatitokból, szórványosan az itt említett és ehhez hasonló nem-pegmatitos előfordulásokból nyertek.

A Be előfordulása savanyú vulkáni tufákban

Utah államban (Spor Mountain) az utóbbi években harmadidőszaki, elváltotzott riolittufában találtak említésre méltó berilliumtartalmat. Megállapították, hogy a terület riolittufái nem egyidejűek: egy régebbi vulkáni ciklushoz tartozó (miocén) és egy fiatalabb (valószínűleg pliocén) tufaösszlet jelenléte igazolható. Berillium mindkét tufaösszletben előfordul. A terület nyugati és keleti szegélyén helyezkednek el a berilliumban gazdagabb előfordulások, a területnek a középső része viszont fluoritban gazdagabb. A szegélyeken elhelyezkedő berilliumdús tufák fluorittartalma csekélyebb. A terület keleti szegélyén levő idősebb vulkáni tufában az uralkodó ásványok a kvarc és a szanidin. A nyugati szegélyen található fiatalabb tufa üveges, benne dolomit-rögök is találhatóak. A berillium ásványa a tufákban főként a néhány mikronos méretű kristályokként jelenlevő *bertrandit*.

Noha a berillium a tufákban eléggé szórtan fordul elő, mégis, néhol több méter szélességű sávokban találtak gazdaságos kinyerésre szóba jövő mennyiségű berilliumdúsulást. Ezekben a sávokban a berilliumtartalom több tized százalékos, sőt néha az 1%-ot is eléri (egyes rögökben 3% Be-t is találtak!). A bertrandit mellett a tufában opál, kalcedon, montmorillonit, kalcit, fluorit, mangán-oxidok stb. jelenléte állapítható meg.

A Be-dúsulás, valamint a F, Mn, Fe, továbbá kis mennyiségű egyéb nyomelemtartalom létrehozását magmás eredetű oldatok hatásának tulajdonítják. A berilliumdúsulás — a megállapítások szerint — a vulkáni főtevékenység után, de a legutolsó vulkáni kitörés előtt következett be, mert az ásványképző oldat egyaránt hatott a régebbi és a fiatalabb tufákra, viszont az egyik fluoritos összletben egy egészen késői, ritkaelemeket nem tartalmazó riolittufa-áttörést találtak. A vulkáni tevékenység utóhatásával hozzák kapcsolatba a ritkafémhezó oldatok fellepését.

Az elmondottak ismeretében figyelemmel kísértük hazai vulkáni képződményeink Be-eloszlását. A Mátra hegység néhány kőzetmintájában találtunk az átlagnál nagyobb Be-tartalmat, a cserhádi riolittufákban néha 500 g/t Be-tartalom is jelentkezett, de ipari hasznosításra szóba jövő, elterjedtebb Be-dúsulásra nem akadtunk.

A Be-prospekció módszerei

Annak ellenére, hogy a berillium kimutatása színeképlelemzéssel nem okoz módszertani nehézséget, mégis a hasznosítható berilliumelőfordulások keresése — az elem csekély földkéregbeli koncentrációja és egyéb geokémiai, földtani tényezők miatt — nem bizonyult egyszerű feladatnak. Láttuk azt, hogy pl. a zónás pegmatitokban is külön meg kell keresni a berilltartalmú zónákat, egyéb előfordulásoknál is igen alaposan meg kell vizsgálni a dúsulás lehetőségeit. JEDWAB (1957) a gránittesten belüli ércesedés helyének meghatározásakor a Be-dúsulásra vonatkozóan az alábbiakat állapítja meg: Az ércesedett zónában a biotitok Be-tartalma kisebb a földpátokénál, az ércesedett zónán kívül ez az arány megfordul a biotit javára.

Számszerű adat az elmondottak jellemzésére: a Be-tartalom átlaga ércesedett gránit biotitjában 12,5 g/t, földpátjában 42,0 g/t; meddő gránit biotitjában 33,8 g/t; földpátjában 14,5 g/t. Ez tehát azt jelzi, hogy az ércesedett zóna felkutatásához célszerű a gránit kőzetkomponenseinek Be-tartalmát külön-külön meghatározni.

A Velencei-hegység gránitos kőzeteinek ásványkomponensenkénti nyomelemvizsgálata a Be-prospekció szempontjából a fenti kritériumok alapján nem nyújt egyértelműen kedvező képet, mert a gránit biotitjában 40 g/t, a földpátokban 34 g/t átlagos Be-tartalom adódott (NAGY B. 1967).

HEINRICH (1962) a berillium és nióbium szoros kapcsolatára mutat rá a pegmatitos fázisban. Arra is felhívja a figyelmet, hogy ahol önálló Be- és Nb-ásványok vannak jelen, ott a pegmatit muszkovitja is jelentékenyebb mennyiségű berilliumot és nióbiumot tartalmaz. A Be- és Nb-termelésre érdemes pegmatitzónák felkutatására HEINRICH az egyes pegmatitzónákban a muszkovit színeképvizsgálatát ajánlja, mint prospekciós eljárást, mert megállapításai szerint ezzel a módszerrel lehet legkönnyebben meggyőződni arról, hogy várható-e egyáltalán Be-dúsulás a pegmatittelérben.

BUTKEVICH és GURVICH (1960) arra hívja fel a figyelmet, hogy a hidrotermális-pneumatolitos volfrám—molibdén ércesedést gyakran kíséri finomszemcsés berill is. A kérdés behatóbb vizsgálata arra is rávilágított, hogy az ilyen-fajta ércesedésű területeken éppen azokban a mintákban dúsul a Be, ahol a W és Mo mennyisége viszonylag kisebb. Arra a következtetésre jutottak tehát, hogy érdemes a területnek azokat a részeit is átnézni, melyeket eddig — mint gazdaságilag nem hasznosíthatót — figyelmen kívül hagytak, mert esetleg éppen itt található a Be ipari értékű koncentrációja.

A nem-pegmatitos előfordulású berilliumásványok általában igen finomszemcsések és földpáttal, kvarccal könnyen összetéveszthetők, így makroszkóposan nem ismerhetők fel. Kutatásuk tehát csak igen nagy számú minta színeképvizsgálatával vagy kémiai elemzéssel képzelhető el.

1958-ban az Egyesült Államokban neutronaktivációs eljárást dolgoztak ki a Be kimutatására. Ennek segítségével nagy területeket viszonylag rövid idő alatt lehet Be-tartalomra megvizsgálni. Az új eljárás alkalmazásával több esetben sikerült már a legutóbbi években új berilliumelőfordulást találni, illetve a régebben ismert előfordulásokat területileg kiszélesíteni. A terepvizsgálatokra is alkalmas berilliumvizsgáló berendezést berilliuméternek nevezték el.

A műszer régebbi változata a következő elven épült fel: ha egy γ -sugárforrást, mely legalább 1,6 Mev energiájú fotonokat sugároz, berilliumot tar-

talmazó anyag közelébe viszünk, akkor az a Be magjából neutronokat vált ki. Ezt a folyamatot a következő magfizikai egyenlettel lehet felírni: $\text{Be}^9(\gamma n)\text{Be}^8$. Ezt a magfolyamatot GAUDIN és munkatársai (1950) már régebben alkalmazták a berillium mennyiségi meghatározására. 1 curie erősségű rádiumforrást használtak γ -sugárforrásként, a Be atommagjából keletkező neutronokat bórt trifluorid gázzal töltött számlálócsővel mérték. Az eljárás nagy hátránya, hogy különleges sugárvédelmi berendezéseket igényel a rádiumforrás miatt.

CANTWELL és munkatársai (1958) egy másik magfolyamatot alkalmaztak a berillium meghatározásánál. A polónium α -sugarainak hatására $\text{Be}^9 + \text{He}^4 \rightarrow \text{C}^{12} + n$, (α , n)-magreakció lejátszódása valószínű. E reakció létrejöttének valószínűsége kb. 250-szer nagyobb az előbb tárgyalt folyamathoz viszonyítva, vagyis ez a magfolyamat lényegesen érzékenyebb kimutatást biztosít. A polónium-preparátumot leárnýékolhatjuk és mindössze egy kis, α -sugárra áteresztő ablakon sugároz. Közvetlenül az ablak elé helyezhető el a (Be-tartalmára megvizsgálandó) közet pora vékony rétegben szétterítve. Az α -sugarak kis áthatolóképességük miatt a közet belsejébe nem jutnak be, így terepvizsgálatokra mégis a γ -sugár hatására fellépő magfolyamatot alkalmazó műszer módosított változata bizonyult alkalmasabbnak.

A terepmérésre is alkalmas készülékek (berillométerek) leírását BROWNELL (1959), továbbá VAUGHN, WILSON és OHM (1960) adja.

A berillométerben alkalmazott γ -sugárforrás az antimonnak 124-es tömegszámú sugárzó izotópja, melynek bomlási félideje 60 nap. Többhetes folyamatos terepmérés esetén figyelembe kell venni a preparátum aktivitásának csökkenését. Az Sb^{124} izotóp atomreaktorban előállítható, aktivációs energiája a kívánalomnak megfelel. Az Sb^{124} által a berilliumból kiváltott magfolyamat első közelítésben (természetes anyagok esetében) a Be-ra specifikusnak tekinthető.

Észlelő berendezésként szcintillációs számlálót használnak. A Be-magból kilépő neutronokat parafinréteggel fékezik. A szcintillációs csőben lassú neutronok észlelésére alkalmas foszfor van elhelyezve. A szcintillációs cső impulzusait elektronsokszorozóval felerősítve észlelik.

A terepi mérésekhez tervezett készülék vázlatos rajzát VAUGHN és munkatársai (1960) nyomán a 19. ábrán adjuk. A mintatartó olyan méretű műanyag edény, melybe a terepen kis kézi törőberendezéssel porított közetmintából kb. 70 g-ot lehet adagolni. A készülék kalibrációs görbét, adott erősségű sugárforrás esetén, ismert berillium-oxid tartalmú mesterséges közetkeverékkel állítják elő. Egy meghatározás kb. 5 percet vesz igénybe. Szemcseméretbeli különbségek vagy inhomogenitás nem okoz jelentős hibát. A mérés pontossága 1% BeO fölött már kielégítő, vagyis a gazdaságosság határértéke egybeesik a megbízható kimutatás határával. Ennél kisebb koncentrációk meghatározása a berendezés nagyobb érzékenységu laboratóriumi változatával vagy színképvizsgálattal végezhető el. Legújabban a berillométernek olyan változatát is kidolgozták, melynek segítségével felszíni közetek közvetlenül vizsgálhatók a minta kiemelése vagy előkészítése nélkül. J. ENGELL és munkatársai (1971) egy grönlandi gránitintrúzió berillométeres vizsgálatára a már ismertetett magfolyamaton alapuló, de tranzisztorizált (nagyobb érzékenységu) készüléket használtak. A készülék közvetlen terepmérésre alkalmas, 40 cm² felületről 25–40 g/t BeO-tartalmat már jól kimutat.

A berillométeres eljárások alkalmazása óta sok, eddig kizárólag földpát-tartalmúnak gondolt közet berilltartalmúnak bizonyult. Gazdaságilag a leg-

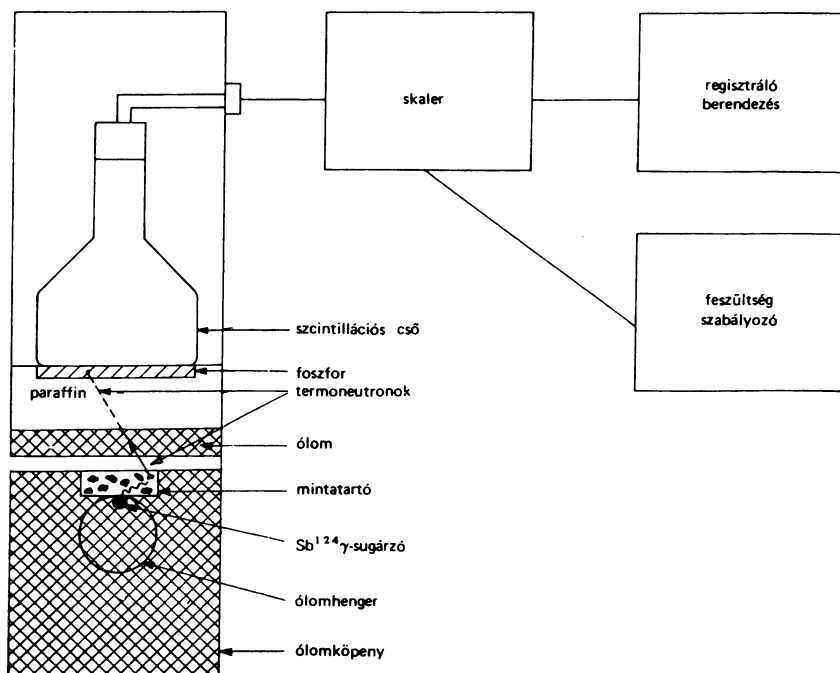
nagyobb eredmény, amit ezzel az eljárással elértek, az említett Utah állambeli bertrandittartalmú vulkáni tufaterület felismerése és felmérése volt.

Berilliumkutatásnál egyes esetekben a talaj-geokémiai módszer is eredményre vezethet. Színképvizsgálattal 5 g/t Be-tartalom már jól kimutatható, így a pegmatitos képződményeket fedő talajtakaróban a prospekcio esetleg nyomra vezethet. JEDWAB (1957) a Be gyors kimutatására kolorimetrikus eljárást javasol. Mindemellett a gránitváltozások és a pegmatitizónák tanulmányozása és az előbb leírt aktivációs módszerek alkalmazása a legcélravezetőbb és legeredményesebb eljárás.

A Be világgazdasági adatai

A korszerű ipar berilliumszükséglete egyre növekszik, a feltárt készletek és a jelenlegi bányászat ezt a szükségletet nem fedezi. A berillium termelése természetesen érzékenyen követi a kereslet és az ár alakulását, így bányászatának és az új előfordulások további erőteljes kutatásának fokozódása várható. A berilliumnak már régebben is ismert előnyös tulajdonságait (könnyűsége, a berillium—bronz ötvözet kiváló mechanikai és korróziós sajátságai stb.) felhasználó hagyományos területeken kívül a korszerű technika két ága, a reaktorteknika és a rakétektechnika igényli egyre növekvő mértékben.

A reaktorteknikában részint mint neutronforrás szerepel, mert α -sugarak



19. ábra. Berillométer terepmérésekhez. Vázlat VAUGHN és munkatársai (1960) nyomán

	1950	1953	1956	1959	1960
India	—	181	3048	—	1000
Brazília	2625	1928	2105	2961	3849
Kongó	—	7	1728	280	340
Argentína	—	619	1526	645	739
Mozambik	264	250	856	1359	1650
Dél-Rodézia	846	1609	550	440	539
Délnyugat-Afrika	659	535	412	170	413
USA	507	681	404	425	509
Ausztrália	23	127	323	355	300
Portugália	52	375	221	41	24
Madagaszkár	486	468	153	468	600
Dél-Afrika	844	483	121	203	325
Távol-Kelet	6651	7437	11 700	—	—

hatására könnyen ad le neutron, másrészt nagy neutron-abszorpciós hatás-keresztmetszete következtében mint neutronfékező (moderátor) anyag is kiváló.

A rakétatechnika a berilliumot mint konstrukciós fémeket alkalmazza, mert nagy a hajlítási szilárdsági együtthatója, nagy a hőkapacitása, tehát a kilővellet test visszatérésénél a súrlódási hőt elnyeli, azon kívül az alumíniumnak berilliummal való helyettesítésével 40—60%-os súlycsökkenést is el lehet érni, ami a repüléstechnikában sok előnnyel, többek között üzemanyag-megtakarítással is jár.

A berillium oxidja és karbidja 2000 °C-ig tűzálló tégely kemencék készítésére kiváló.

Az ipar berilltermelése (kb. 10% BeO-tartalommal) tonnában kifejezve a világ különböző országaiban 1950 és 1960 között a 13. táblázaton látható. A berillium világpiaci ára a 10—12% BeO-t tartalmazó berillre vonatkoztatva 46—48 dollár (1960). A sajtolt tiszta fém berillium ára 990 dollár/kg. Az ár a megmunkálás minősége szerint igen változó.

Az USA főleg Argentínából, Brazíliából, Indiából és Dél-Afrikából importál berilliumot.

A jelenleg ipari feldolgozásra kerülő ércek ritkán tartalmaznak 12%-nál több berillium-oxidot. 1%-nál kevesebb BeO-t tartalmazó kőzetből a berillium csak akkor nyerhető ki gazdaságosan, ha egyúttal más fémeket is kinyernek az ércből és ezáltal az előállítási költség megoszlik.

Kísérletek folynak arra vonatkozóan is, hogy a 0,1% BeO-tartalmú kőzetekből flotálással a BeO-t ipari koncentrációjúra feldúsítsák.

A berilliumnak az üledékes kőzetekben és kőszekenben való dúsulására később még visszatérünk.

B ó r

A bór klarkja az üledékekben lényegesen nagyobb, mint a magmás kőzetekben, tehát ennek alapján a bór dúsulásait főként az üledékes fázisban kell keresni. Mivel azonban a gránitmagmatizmus utófázisában, továbbá az utó-vulkáni tevékenységhez kapcsolódóan is jelentékeny bórdúsulás léphet fel, ezekről a dúsulási folyamatokról itt emlékezünk meg.

A savanyú mélységi magmás kőzetekben a bór főleg a szericitesedett plagioklászokban jelenik meg. A gránitokban az átlagosnál magasabb bór-tartalom — a feltételezések szerint — akkor jelentkezik, ha a gránitmagma nagyobb mennyiségű üledékes kőzetanyagot olvasztott be, vagy ha a gránitot utómagmás hatások érik.

A savanyú kiömlési kőzetek bórtartalma igen változó, például az auersbergi (Harz-hegység) kvarcporfirban 650 g/t B-tartalmat állapítottak meg. A bór itt turmalin alakban van jelen. Sok esetben azonban a kiömlési kőzetek bórtartalma jelentéktelen. A megfigyelések szerint az üvegesen megmerevedő kiömlési kőzetek átlagos bórtartalma nagyobb, mint a kristályosan kialakult kőzeteké. Ennek valószínű oka az, hogy az üveges kőzetek részben magukba zárják a bórtartalmú vulkáni gőzöket.

Dúsulás pegmatitos-pneumatolitos fázisban

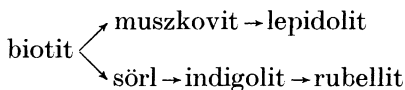
A pegmatitokban és a velük érintkező palákban a bór jellegzetes pegmatitászványa, a *turmalin*, általánosan elterjedt. A bór eredetét a pegmatitokban általában a magmamaradékok illékony komponenseiből vezették le, újabban ez a kérdés vitatottá vált.

A turmalinok változatait, továbbá a csillámokkal való genetikai kapcsolatát KUNITZ (1930) részletesen tárgyalta. A turmalin Si_6O_{18} -gyűrűkből felépített szoroszilikát, képlete: $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH}, \text{F})_4(\text{BO}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}$. KUNITZ a turmalin-változatok között két sorozatot különböztet meg a különböző kationokkal való helyettesítések szerint. Az egyik a magnézium—vas-turmalinok sorozata, ez a *dravit*-sorozat, a másik a lítium—vas-turmalin-sorozat, ez a *rubellit*-sorozat.

A dravit-sorozatban megkülönbözteti a Mg-dús, barnás színű *dravitot* és a vasban leggazdagabb, fekete színű változatot, a *sörlt*. E két szélső tag közötti összetételű tagok képezik a dravit-sorozat többi változatát.

A rubellit-sorozatba sorolja KUNITZ a legtöbb Li-ot tartalmazó *rubellit*et és a valamivel kevesebb Li-ot és ennek megfelelően több Fe^{2+} -ot tartalmazó *indigolit*et. A sorozat vasban dús végső tagja itt is a *sörl*.

A rubellit-sorozat és a csillámok közötti genetikai összefüggést KUNITZ a következőképpen ábrázolta:



A biotitban levő vasat a sörl nagyrészt elhasználja, így a következő tagok vasban egyre szegényebbekké válnak.

A pegmatitokban, illetve a kontakt telepekben jelentéktlenebb mennyiségben néhány más bórtartalmú ásvány is előfordul, ilyen a *danburit*, *axinit*, *datolit* és a *ludwigit*. Ezek az ásványok a turmalin mellett a pneumatolitos telepekben is előfordulnak.

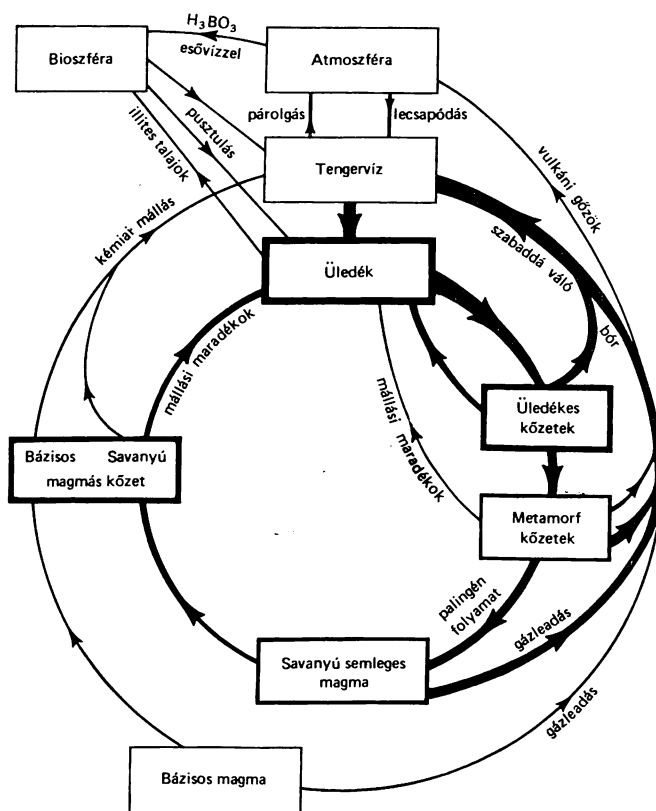
A régebbi felfogás a B-t egyértelműen a magmamaradékból, juvenilis módon származtatta. Már GOLDSCHMIDT is utalt rá, de különösképpen SCHOLZ (1950) és később VOLBORTH (1955) tekintette a bórt tengeri üledékekből származónak.

VOLBORTH a finn gránitokon tett megfigyeléseivel támasztja alá elméletét. Azokban a pegmatitokban, melyek a hozzájuk tartozó gránittest belsejében

maradtak, B csak gyéren fordul elő. A palákkal kontaktusban levő pegmatitokban sok a turmalin, de sokszor magában a palában még sokkal dúsabban fordul elő. Ez a megfigyelés hazai adatokkal is kiegészíthető. JANTSKY (1957) szerint velencei-hegységi vizsgálatai azt mutatták, hogy „a turmalinosodott palaburok a gránitot teljesen körülveszi”.

A bórászványok keletkezését a szerzők jelentékeny része úgy értelmezi, hogy a pegmatitos-pneumatolitos oldat vándorlása közben az üledékből könnyen mobilizálható bórt magába gyűjti, ami azután a felszínközeli kristályosodáskor, esetleg átkristályosodáskor bórtartalmú ásványok alakjában jelenik meg. Ennek az elméletnek hívei azzal a megfigyeléssel is alátámasztják szemléletüket, hogy a palingén magmák B-tartalma különösen akkor jelentékeny, ha tengeri üledéket asszimiláltak. Az ilyen magmák felszínre kerülése sok B-t szállít fel. Ezzel indokolja VOLBORTH a finnországi migmatitterületek gránitjának viszonylag magas B-tartalmát az egyéb nyomelemekben való feltűnő szegénysége mellett. VOLBORTH megállapítja továbbá, hogy a gránitpegmatitok egyenlőtlen B-eloszlása főként a mellékközet hatásától függ.

A bór üledékes származását valló szélsőséges elméletek mellett a valóságban azoknak a kutatóknak az álláspontja látszik a legtárgyilagosabbnak, akik elismerik azt, hogy a bór nagy része a tengeri üledékekből kerül a magmás



20. ábra. A bór körforgalma HARDER (1961) nyomán

kőzetekbe, de számításba veszik a magmamaradék illó komponenseinek eredeti börtartalmát is, ami a pegmatitos, pneumatolitos és kontakt pneumatolitos folyamatok kapcsán kerül felszínre. Ezt a szemléletet vallja HARDER (1961) is, aki a legutóbbi évtizedben a bór geokémiáját igen sok adattal egészítette ki és munkája befejezésekként a bór teljes körforgalmát ábrázolja. A 20. ábra HARDER nyomán mutatja be az elmondottakat. Ez az ábrázolás egyébként a régebbi *Landergren*-féle (1945) bórciklusnak az újabb adatok alapján módosított változata.

A bór körfolyamatának feltételezésére azért van szükség, mert különben nem lenne magyarázható az a tény, hogy a tengerek B-tartalma hosszabb időszakok alatt sem változott, annak ellenére, hogy az üledékekben sok B kötődött meg. A tengerek B-tartalmának viszonylagos állandóságát az bizonyítja, hogy a különböző korokban keletkezett tengeri üledékek börtartalmában nincs jelentékeny és egyirányú változás. Ez csak úgy képzelhető el, hogy a tengerekből eltávozó bór oldási, mállási hatások és metamorf folyamatok révén pótlódik.

A gránitok greizenesedésénél a bór-, fluor- és víztartalmú gőzök a gránit ásványait átalakítják és turmalin, topáz stb. képződik. Hogy ez a folyamat milyen mértékű bórdúsuláshoz vezet, az függ a közettakaró átteresztőképességétől is. Ha a közettakaró laza, akkor a gázok és gőzök átdiffundálnak rajta, ha viszont tömör, akkor ez a gőzök megrekedését és a gőzök által létrehozott hatás fokozódását jelenti. A greizenekben ezért — kedvező esetben — több százaléknyi B_2O_3 is előfordulhat, ilyen esetekben a gránit kontakt közete rendszerint agyagpala. Igen gyakori az az eset, hogy a kontakt palákban még jobban feldúsul a turmalin, mint magában a gránitban, ezt mutatják az említett *Volborth*-féle megfigyelések és a velencei-hegységi adatok is.

Dúsulás vulkáni tevékenységgel kapcsolatban

Vulkáni gőzök, vulkáni tevékenységgel kapcsolatos hévizek nagymennyiségű bört szállíthatnak fel. Olaszországban a toscanai fumarolák tevékenysége pl. fontos bórelőfordulást eredményezett. Irodalmi adatok szerint pl. 1956-ban erről a területről 4000 tonna bórsavat nyertek ki. Az itt található fontosabb B-ásványok a *sassolin* és *larderellit*. Az ammóniumsók a vulkáni gőzökben rendszerint kísérik a bórásványokat. Bár eredet szerint a világ legfontosabb üledékes boráttelpei — így a hatalmas kaliforniai telep is — régebbi vulkáni tevékenységre vezethetők vissza, mégis a bórnak ezeket a fontos előfordulásait inkább az üledékes dúsulásoknál tekintjük át.

Módszerek a bórdúsulás kutatására a pegmatitos-pneumatolitos fázisban

A pegmatitos-pneumatolitos hatások felismerésére alkalmazható geokémiai módszereket már a Li és Be esetében tárgyaltuk. Rámutattunk már arra is, hogy a bórdúsulás leginkább a palaérintkezéseknél, illetve magában a kontakt palában várható. A bór eloszlását rendszeres nyomelemvizsgálatokkal még az esetben is érdemes követni, ha makroszkóposan turmalin-csoportbeli ásványok nem láthatók.

MACHAIRAS (1963) adatai szerint a guyanai zónás pegmatitban a fekete

turmalin a palaköpenyhez legközelebbi, vagyis a legkülső zónában dúsul, a ritkábban előforduló zöld színű (vasban szegényebb) turmalin pedig az ezt követő második zónában fordul elő.

A bór geokémiai prospekciójára — KRAJNOV és KAPRANOV (1962) tapasztalatai szerint — szilikátos bórásványok esetén, azok gyenge oldhatósága miatt, kevés a lehetőség. A bórásványok közül még leginkább a danburit és a datolit oldható, ezek diszperziós udvara szerencsés esetben kimutatható.

A bór kimutatásánál is történt kezdeményezés neutronaktivációs eljárásokon alapuló terepkészülékek alkalmazására. KHRISTIANOV, PANOV és CHERNOVA (1957) Po—Be neutronforrást alkalmazott és a gerjesztett sugárzást mérték. 0,5%-nál több B_2O_3 -tartalmú minták esetében kb. 10%-os reprodukálhatóságot értek el. IVANOVA és KIRNOZOV (1961) is hasonló eljárást alkalmazott, az ő vizsgálataik szerint a módszer csak 2—3% B_2O_3 -tartalom felett alkalmazható megbízható módon. Utóbbi szerzők szerint az eljárás előnye inkább a gyors kvalitatív tájékoztató adatok nyújtása a B-dúsulások követésére.

A bór világgazdasági adatai

Az előbb tárgyalt pegmatitos elemekhez hasonlóan az utóbbi években a bór jelentősége is igen megnőtt. Különösen megnövelte értékét az a sajátosága, hogy kiváló neutronabszorbens. A természetes bór két stabil izotóp keveréke, körülbelül 81%-nyi mennyiségben tartalmazza a B^{11} - és 19%-nyi mennyiségben a B^{10} -izotópot. Az utóbbi izotópra jellemző a neutronabszorpció. A B^{10} -izotóp neutronbefogással Li^7 -té alakul át, e nagy hatáskeresztmetszetű folyamatot röviden tehát a következő magfizikai szimbólummal jelölhetjük: $B^{10}(n, \alpha)Li^7$. A folyamatot neutronok kimutatására és számlálására is felhasználják. A számlálócsöveket bór-trifluorid gázzal töltik, melyet különösen akkor tudnak nagy érzékenységgűvé tenni, ha a töltéshez használt gáz izotóparányát a B^{10} javára előzetesen megváltoztatták. Szcintillációs neutronszámlálóban bórsavat alkalmaznak.

Ugyancsak neutronelnyelő képessége miatt alkalmazzák a bórt az atomreaktorok szabályozó rúdjaiknak készítésénél, továbbá olyan esetekben, ha neutronsugárzás elleni védőanyagra van szükség. Olyan acélötvözeteket, melyekben kb. 3% bórtartalom is van, biológiai sugárártalom ellen lehet alkalmazni, mert csökkenti azon neutronok számát, melyek az acélból γ -sugárzást kiváltva, sugárvesztélyt okoznak.

A bórnak már régebben is ismert alkalmazásai között megemlíthetjük a bórsavat, mint antiszeptikumot, továbbá mint a szappangyártás egyik adalékanyagát. A borax fémforrasztásnál nyer alkalmazást. A bór-karbid 1000 °C-ig állandó vegyület, tulajdonságaiban vetekszik a gyémánttal.

A bór jelentőségének növekedését egy-két számszerű termelési adat jól tükrözi: az Egyesült Államokban 1864-ben 12 tonna boraxot gyártottak, 1949-ben 470 000 tonnát, 1951-ben pedig 650 000 tonnát. (Ez utóbbi adatok az összes bórtartalmú termékeket magukban foglalják.) 1956-ban csak a kaliforniai előfordulásokból 500 000 tonna 50%-os B_2O_3 -tartalmú anyagot nyertek ki. 1960-ra a világtermelés elérte a 600 000 tonnát. Természetesen a világtermelés döntő hányada a vulkáni exhalációkból és a tengeri üledékelepekből került ki.

A technikai borax ára tonnánként 97 dollár (1959). A nagy tisztaságú (99,9%-os) bórsav-anhidrid ára tonnánként 33 500 dollár.

A bórásványok 90%-át az Egyesült Államok viszi a világpiacra. A többi 10% nagy részét Törökország, kisebb részét Argentína termeli.

Fluor

A fluor a többi halogénelemhez hasonlóan szedimentofil jellegű, de azokkal ellentétben az utómagmás folyamatokban a bórhoz hasonló szerephez jut és a pegmatitos, pneumatolitos és hidrotermális fázisokban dúsul.

Mint a leghatározottabban elektronegatív jellegű elem, az ásványokban anionként jelentkezik. A F^- -ion mérete (1,33 Å) közel azonos az OH^- - és O^{2-} -anionok méretével, ezért nagyon sok oxidos és hidroxidos ásványba helyettesítőként beléphet.

F. H. DAY (1965) nyomán a 14. táblázaton felsoroljuk a fontosabb fluor-tartalmú ásványokat, megjelölve azt is, hogy milyen képződménytípusban gyakoriak. A felsorolt ásványok közül a *fluorit* a gazdaságilag legjelentősebb, mert ipari feldolgozásra úgyszólván kizárólag ezt hasznosítják. Gyakran jelentkezik igen jól fejlett oktaéderek alakjában, a kristály színe egyesek szerint a képződési hőmérséklet, mások szerint a benne található nyomelemek hatására módosul. Az utóbbi megállapítást a velencei-hegységi fluoritminták nyomelemzése során nem láttuk bizonyítottnak, ritkaföldfém-nyomokat színkép-analitikailag kimutatható mennyiségben sem a sárga, sem az ibolya színű változatban nem sikerült kimutatnunk. A fluoritok napfény, illetve hő hatására történő színváltozásait azonban gyakorta megfigyelhettük.

A fluorit az utómagmás folyamatok során széles hőmérsékleti tartományban, főként a pneumatolitos és a hidrotermális fázisban jön létre. A pneumatolitos fázisban különösen az ónércesedéssel kapcsolatosan gyakori (pl. Cseh-Szász Érc-hegység). A velencei-hegységi gránitos képződményekben hidrotermális eredetű fluoritos telérkitöltések fordulnak elő, néhol olyan mennyiségben, hogy több éven át a kitermelésre is sor kerülhetett. További fluoritkészletekre utaló jelekkel ritkafém-vizsgálataink során többször találkozhattunk.

14. táblázat

Az ásvány		
megnevezése	képlete	előfordulási módja
Villiaumit	NaF	alkáli kőzetek üregeiben
Fluellit	$3AlF_3 \cdot 4H_2O$	magas hőmérsékletű hidrotermális ércekben
Kriolitionit	$Li_3Na_3Al_2F_{12}$	kriolittartalmú gránitpegmatitokban
Kriolit	Na_3AlF_6	gránitmagmatitokban
Sellait	MgF_2	dolomitos kőzetekben és fumarolákban
Fluorit	CaF_2	hidrotermális ércekben és gránitokban járulékos ásványként
Cerfluorit	$(Ca, Ce)F_2$	pegmatitásványokban
Fluorapatit	$Ca_5(PO_4)_3F$	járulékos kőzetásvány
Fluoborit	$Mg_3BO_3(F, OH)_3$	hidrotermális ásvány
Topáz	$Al_2SiO_4(OH, F)_2$	greizenesedett gránitokban

A fluor világ gazdasági adatai

A fluorit világtermelése emelkedő irányzatú. Adatokat nyerhettünk a termelési adatok 10 éves fejlődésére 1950 és 1960 között. 1950-ben az évi fluorit-termelés 800 000 tonna volt, 1960-ban pedig 1 900 000 tonna.

A világtermelésben döntő szerepe van Mexikónak, mert az össztermelés több, mint egyhatodát nyújtja. A további 1 400 000 tonna fluorit termelésében csökkenő részvételi aránnyal a következő országok vesznek részt: Kína, Szovjetunió, Egyesült Államok, Olaszország, Német Szövetségi Köztársaság, Svédország, Anglia. A fluorittermelés növekedését a felhasználási területének kiszélesedése eredményezi.

Egy-két példát kiragadunk a fluor korszerű alkalmazási területeiből:

— Egyre növekvő alkalmazást nyernek az iparban a szerves fluorvegyületek.

— A gáz halmazállapotú BF_3 alkalmas töltőgáz a lassú neutronok számolására szolgáló készülékben.

— Az urán-hexafluorid (UF_6) 56°C felett gázhalmazállapotú vegyület, mely használatos az U^{235} és U^{238} természetes izotópok különválasztására termodiffúziós és gázdifúziós eljárás segítségével.

— A fluor hagyományos és közismert alkalmazási területeire (üvegipar, vegyipar és a kohászat) csak utalunk azzal a megjegyzéssel, hogy szerepe ezekben is megnőtt.

R u b í d i u m

A rubídiumnak önálló ásványa nincs, helyettesítőként káliumtartalmú ásványokban jelentkezik. Miután ionsugara ($r=1,49 \text{ \AA}$) nagyobb, mint a káliumé, a *Goldschmidt*-féle helyettesítési elvek szerint — melyek a Rb esetében a megfigyelésekkel jó összhangban vannak — dúsulása csak a késői kristályosodási folyamatoknál és az utómagmás fázisban várható. A kálium-ásványokon kívül a pollucitban fordul elő, továbbá az egyik legfontosabb Licsillámban, a lepidolitban. Előfordul ezeken kívül egyes berillfajtákban is.

A Na-t és a Ca-ot, melyeknek ionsugara még a K-énál is jelentősen nagyobb, a Rb a kristályszerkezetben helyettesíteni nem tudja.

Összefoglalóan tehát a rubídium dúsulása a gránitmagmatizmushoz kapcsolódóan a késői hidrotermális fázis káliumásványaiban, a pegmatitos-pneumatolitos fázis kálium- és lítiumcsillámaiban, valamint káliumföldpátjában várható.

AHRENS-nek (1949) a magmás ásványok rubídiumtartalmáról írt részletes tanulmánya alapján számszerű képet is nyerhetünk a várható rubídiumkoncentrációkról. Az ásványokat csökkenő rubídiumtartalmuk szerint rendezve, AHRENS adatai alapján a következő összeállítást adhatjuk:

A lepidolitok tekinthetők a Rb-ban leggazdagabb ásványoknak, átlagos Rb-tartalmuk 1,5% (a szélső koncentrációértékek 0,5, illetve 3,0%). Különösen kitűnik nagy rubídiumtartalmával a manitobai (Kanada) pegmatitok és a karibibi pegmatitok lepidolitja.

Viszonylag nagy Rb-tartalmú a pegmatitokban utólagos hidrotermális hatásra keletkezett mikroklin. Ennek Rb-tartalma átlag 5–10-szerese a primer pegmatitos mikroklin Rb-tartalmának, ez is mutatja a Rb-nak a késői hidrotermális fázisban való dúsulását. A svédországi varuträski pegmatit

hidrotermális mikroklinjében a Rb_2O -tartalom eléri az 1%-ot. Hasonló dúsulást találtak a new-mexicoi pegmatitban. A hidrotermális eredetű mikroklinek zöld változata az amazonit, az elváltozott gránit egyik jellegzetes ásványa. Ennek átlagos Rb_2O -tartalma 0,5%, szélső értékei 0,1, illetve 2,5%.

A pollucitban a Rb^+ a nála nagyobb méretű Cs^+ -ot ($r=1,69 \text{ \AA}$) helyettesítheti. A rubídium mennyisége a pollucitban ugyanolyan átlagértéket mutat, mint az amazonitban.

Az érchegységi zinnwaldit Rb -tartalmáról csak annyit tudunk, hogy kisebb, mint a lepidolitoké, de Rb_2O -tartalma valószínűleg eléri a 0,5%-os átlagkoncentrációt.

A lítiumpegmatitok muszkovitokban néha a rubídiumtartalom is eléri a 2,0%-ot (Rb_2O -ban kifejezve), általában azonban a rubídium-oxid csak néhány század %-nyi mennyiségben jelentkezik. Rendszerint korreláció tapasztalható a muszkovitok Li - és Rb -tartalma között. A Li^+ - és Rb^+ -ionok korrelációja kristálykémiailag azonban nem indokolható, mert koordinációs számuk különböző, s a kristályszerkezetekben különböző pozíciót töltenek be. Együttes megjelenésük tehát csupán azzal indokolható, hogy mindkettő a maradékmagmában dúsul. Egyébként — mint láttuk — a Rb^+ a K^+ -mal, a Li^+ pedig a Mg^{2+} -mal áll geokémiai kapcsolatban.

A lítiumpegmatitok biotitjában is jelentkezik bizonyos mértékű Rb -dúsulás. Így például a Kings Mountain-i (Észak-Karolina) pegmatit biotitjában több mint 1,8% Rb_2O -tartalmat találtak. Ez az érték messze meghaladja a gránitok biotitjában található átlagos Rb_2O -tartalmat (0,15).

Ismeretes, hogy a Rb inkább a gránitok biotitjában dúsul, mint a K-földpátokban. Sok vizsgálat átlagából kiszámították, hogy a biotitokban levő K-atomokra hatszor több helyettesítő atom jut, mint a földpátokban ugyanannyi K-atomra. A káliföldpátokban csak akkor válik jelentékenyebbé a diadoch Rb -helyettesítés, ha a gránit biotittartalma csekély.

NOCKOLDS és MITCHELL (1948) Nyugat-Skócia kaledóniai intruzívumaira vonatkozó adatai arra utalnak, hogy a Rb -tartalom fokozatos növekedéssel a differenciációs sor utolsó, legsavanyúbb tagjában éri el maximumát (aplitban 930 g/t).

Figyelemre méltó az a — több kutató vizsgálatából levonható — következtetés, hogy granitoid kőzetek genetikai kapcsolatban levő sorozataiban a K/ Rb arány változatlan, ami ismételten megerősíti azt a régebbi felismerést, hogy a Rb a granitoid magmák differenciációs folyamatai során a K-mal végig szoros kapcsolatban marad.

A Rb világgazdasági adatai

A rubídium technikai felhasználása napjainkban még igen szűk körű. Használják zöld-érzékeny fotocellák gyártásánál, a RbBr -ot pedig a gyógyászatban alkalmazzák a KBr helyettesítésére. Alkalmazási területei általában olyan természetűek, hogy nem igényelnek nagyobb mennyiségű rubídiumot. Ennek következtében évi világtermelése csak kb. 450 tonna, noha a készletek sokkal több termelést is lehetővé tennének.

Kinyerése a Li -gyártás melléktermékeként is gazdaságos lehetne, előállítása jelenleg azonban inkább a kálisótelepek karnallitjából történik.

A rubídium világgazdasági ára 1100 dollár kilogrammonként (1958).

Az atomiparban és az űrközlekedésben várható növekedő szerepe miatt jelentősége valószínűleg nőni fog. Ugyancsak fontos szerep vár rá a lézertechnikában.

C é z i u m

A Cs^+ ionsugara a Rb^+ -énál is nagyobb, ezért még később kristályosodik és helyettesítőként is lényegesen kisebb mennyiségben fordul elő. Ugyancsak a nagyobb ionsugár az oka annak, hogy a cézium a magmás kőzetekben még határozottabban követi a káliumot, mint a rubídium, mert más iont, pl. Na-ot vagy Ca-ot semmiképpen sem helyettesíthet. Ezt a következő adatok szemléltetik: a magmás kőzetek átlagos K/Cs aránya 7000, ugyanakkor K/Rb aránya csak 270, vagyis a K/Rb arány csak 25-öd része a K/Cs aránynak, holott a Rb átlagos koncentrációja például a gránitokban 50–100-szorosa az átlagos Cs-koncentrációnak.

A cézium is a gránitokban, illetőleg — a rubídiumhoz hasonlóan — a gránitpegmatitokban dúsul leginkább. A Cs-ban leggazdagabb ásvány a *pollucit* [$\text{Cs}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$]; átlagos Cs-tartalma 25–40% (cézium-oxidra számolva).

A *Ferszman*-féle genetikai fázissorozatban a pollucit a nagyobb hőmérsékletű pneumatolitos fázisban, az ún. „cézium-fázisban” dúsul, melyet *FERSZMAN* az 500–600 °C keletkezési hőmérsékletű tartományban (D–E-fázis) sorolt.

BEUS és FABRIKOVA (1961) a cézium eloszlását a Szovjetunió területén található különböző gránittípusokból gyűjtött 124 mintában vizsgálta meg. Vizsgálataiknál azt tapasztalták, hogy a Cs a gránitokban az eloszlás lognormál szabályát követi. Az összes gránitra vonatkozó átlagértékként 5,5 g/t adódott, ez valamivel nagyobb az eddig ismert és gránitra vonatkozó átlagértéknél.

A Cs fontosabb előfordulásai

— Jelenleg csak néhány jelentősebb pollucittelepet ismerünk, ezek között a manitobai (Kanada) Montgery pegmatit pollucittartalma igen számottevő. Az itt remélhető pollucitkészletet 125 000–150 000 tonnára becsülik, 25–30% Cs_2O - és kb. 1% Rb_2O -tartalommal. A pegmatit középső zónájában a pollucit 20 m-nél nagyobb méretű lencsék alakjában fordul elő. A pollucitlencséket spodumen- és lepidoliterek szövik át. A pollucittal kvarc, cleavelandit, berill és tantalit is társul.

Jelentékeny még a bikitai (Dél-Rodézia) pegmatitos előfordulás, itt a becsült pollucitkészlet mintegy 10 000 tonna. A komplex zónás pegmatitban a pollucittestek mérete eléri a 20×200 m-t is. Ez a telep — mint már láttuk — lítiumban is és berilliumban is igen gazdag. A pollucitos zóna lepidolitos vagy spodumenes, illetve petalitos zónával, továbbá kvarccal társul.

A délnyugat-afrikai karibibi lítiumpegmatitok pollucitkészletét 5000 t-ra becsülik. A pollucit keletkezését itt késői metasztatikus albitosodással hozzák kapcsolatba.

A közismert svédországi varuträski pegmatittelep szintén tartalmaz jelentékeny mennyiségű pollucitot.

A Cs világgazdasági adatai

A cézium nemcsak kémiai és geokémiai hasonlít a rubídiumhoz, de a két fém felhasználása is hasonló.

A cézium fontosabb alkalmazási területei: az üveg- és kerámiaipar, a fotocellagyártás, vákuumső-előállítás (ahol a céziumot gázadszorbensként alkalmazzák). A kémiai iparban katalizátorként használják (pl. gyanták polimerizálásánál).

Előnyös tulajdonsága a céziumnak, hogy kicsi az elektronkilépési munkája, ezért nagy elektronemisszió eléréséhez a volfrámszálatat céziumréteggel vonják be, így az elektronkilépési munkát 4,5 eV-ról 1,8 eV-ra lehet csökkenteni.

A cézium újabb alkalmazási területe az ún. „atomóra” előállításához kapcsolódik. Ez a kvarcóra továbbfejlesztése, lényege az, hogy egy kvarclemeszt elektromos úton rezgésbe hoznak. A céziumból készült atomóra 9192,7 MHz-es rezgések átvételére képes és a vákuumba küldött Cs-atomok állandó periodikus jelzőként használhatók.

Pollucitot főként dél-rodéziai és DNy-afrikai előfordulásból termelik, az évi termelés kb. 100 tonna, ebből 15 tonnát exportálnak, a többi egyelőre nem kerül felhasználásra. 1 g fém cézium ára 1,5—5 dollár (1961); 1 kg pollucit ára kb. 1,60 dollár, de az ár a céziumtartalommal változik.

Az USA-ban 1958-ban 450 g Cs-t használtak fel, ez az érték azóta valószínűleg jelentősen növekedett, mert a technika fejlődésével a Cs iránti igény növekedésével is számolni kell.

Nióbium és tantál

E két ritkaelemet kémiai sajátásaik rokonsága, a granitoid kőzetekben való gyakori együttes előfordulásuk és hasonló felhasználási módjuk miatt tárgyaljuk együtt. Míg a tantál kifejezetten a savanyú kőzetekben dúsul, a nióbium „granitofil” jellege nem teljesen egyértelmű, mert gyakorisága a kevésbé savanyú alkálilikőzetekben megközelíti, sőt gyakran meghaladja a granitoid kőzetekben észlelt gyakoriságát.

A Nb és Ta gyakorisági adatai a *Turekian—Wedepohl*- és a *Vinogradov*-féle táblázatokban igen eltérők. Az ultrabázitokban a Ta-ra vonatkozóan két, a Nb esetében egy nagyságrenddel térnek el a különböző szerzők által megadott gyakorisági adatok. Az eltérés oka nyilvánvalóan az, hogy az összesítések elkészülésének időpontjában a vizsgálati adatok még nem voltak elegendőek a megbízható átlagértékek kiszámításához. A Nb és Ta geokémiájával azóta nagyon sok szerző foglalkozott, napjainkban már megbízhatóbb átlagértékeket lehetne megadni.

A nióbium gyakorlatilag fontos megjelenési formái közül a gránitmagmatizmushoz kapcsolódó előfordulásai mellett említést kell tennünk a bázisos alkálilikőzetekhez kapcsolódó dúsulásairól és az újabb időkben jelentőssé váló exogén telepeiről.

15. táblázat

A Nb és a Ta előfordulása gránitokban

Ion	Ionsugár (Å)	Elektro-negativitás (eV)
Nb ⁵⁺	0,69	1,6
Ti ⁴⁺	0,64	1,6
Ta ⁵⁺	0,69	1,4
Zr ⁴⁺	0,87	1,4

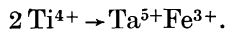
A Nb⁵⁺ és a Ta⁵⁺ ionsugara igen közelálló, kristálykémiai rokonságukat hasonló mértékű elektronegativitásuk is bizonyítja. Granitoid kőzetekben önálló ásványt ritkán alkotnak, inkább izomorf helyettesítőként jelennek meg.

A Nb és Ta főleg a titánt, az utóbbi még a Zr-t is gyakran helyettesíti. E négy elem kristálykémiai rokonságát a 15. táblázat adatai jól jellemzik.

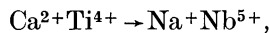
E. B. ZNAMENSKIJ, L. M. RODIONOVA és M. M. KAKHANA (1957) a Kalbin-masszívum gránitos sorozatában vizsgálta a Nb és Ta geokémiai viselkedését. Munkájuk elsősorban arra irányult, hogy a gránit ásványaiban külön-külön vizsgálják a Nb- és Ta-helyettesítéseket. Megállapították, hogy a kőzetben jelenlevő Nb 86%-a és a Ta 72%-a a biotitokban található. A Nb többi része ilmenitben, esetleg rutilban jelentkezik. Ha cirkon is van a kőzetben, akkor a Ta-nak körülbelül 15%-a abba épül be, a többi a Nb-hoz hasonlóan a biotitban, illetve ilmenitben levő Ti-t helyettesíti. Az iontöltések különbsége miatt kettős helyettesítést kell feltételeznünk ferriionok közbelépésével. Biotitokban és ilmenitekben a Ti helyettesítése tehát így következhet be:



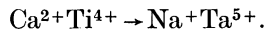
vagy



Ha a gránit Ti-hordozó ásványa nem az ilmenit és a rutil, hanem a szfén, akkor a helyettesítés valószínűleg így történik:



vagy



A Nb és a Ta erősen eltérő iontöltése miatt az ásványokban a Ti-on kívül más iont (pl. Mg²⁺-ot, Fe²⁺-ot stb.) nem tud helyettesíteni. A Nb és Ta eloszlása az egyes ásványokban ZNAMENSKIJ és munkatársai (1957) nyomán a 16. táblázaton látható.

Ha gránitos kőzetben eleve kevés a Ti, akkor izomorf helyettesítésére nincs lehetőség. Ilyen esetben előfordulhat, hogy járulékos ásványok: niobitok—tantalitok formájában jelentkezik ez a két ritkaelem. Így például a

16. táblázat

Kőzet	Ásvány			
	neve	menyisége %	Nb-tartalom g/t	Ta-tartalom g/t
Porfíros granodiorit	biotit	13,00	36	7,6
	ilmenit	9,30	860	130
Gránit	cirkon	0,26	70	110
	ilmenit	0,05	3600	640
	biotit	5,60	200	26

nigériai gránitokban niobitokat, tantalitokat és kis mennyiségben piroklort is találtak. TAUSZON (1961) szerint ezen ásványok primer magmás eredete kétségbe vonható és valószínűbb, hogy utómagmás tevékenység hatására jöttek létre. E. A. SEVEROV (1962) is hasonló véleményen van, az általa vizsgált gránitmasszívumban ui. a kolumbitek—tantalitok és a piroklor albitosodási folyamatokkal kapcsolatban jelennek meg. A. A. BEUS és A. A. SITNIN (1961) a gránitok Nb- és Ta-tartalmát szintén főként magas hőmérsékletű posztmagmás folyamatokkal (albitosodás, greizenesedés) hozza kapcsolatba.

A Nb és Ta dúsulása pegmatitokban

A Nb és a Ta a különböző pegmatitfélésekben nem egyformán jelentkezik. Bár mindkét elem dúsul a maradékmagmában, a Ta inkább a korábbi, magasabb hőmérsékletű kiválási termékekben található, a Nb viszont a késői, alacsonyabb hőmérsékletű képződményekben gyakori. A *Ferszman*-féle pegmatit-fázisokban a kolumbit—tantalit ásványok Nb:Ta arányát a 17. táblázat adatai jellemzik.

A két elem bizonyos mértékű különválását A. A. BEUS és A. A. SITNIN (1961) fluorvegyületeik fizikai sajátságának eltéréseivel magyarázza. SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) a nem teljes koherencia okát az ionizációs feszültségben és az ionfajsúlyban mutatkozó különbségekkel indokolja.

A pegmatitok típusa szerint is elkülönül a két ritkaelem. A gránitpegmatitokban inkább a Ta dúsul, az alkálipegmatitokban mindkét elem gyakori, a nefelinszenit-pegmatitokban a Nb dúsulása a jellemző.

A Nb—Ta-tartalmú pegmatitok jellemző ásványtársulásait az irodalmi adatok alapján a következőképpen foglalhatjuk össze:

A Nb—Ta-tartalmú pegmatitok leggyakoribb földpátja az albit, de kivételes esetekben más földpátfajta is előfordul bennük. A niobitek—tantalitok kvarccal is rendszeresen társulnak. A leggyakoribb csillám a muszkovit, mely gyakran Li-tartalmú. Biotit a Nb—Ta-pegmatitokban ritka. További kísérő ásványok: lepidolit, zinnwaldit, kassziterit, cirkon, ritkaföldfém-, foszfát- és radioaktív ásványok. Berill jelenlétében rendszerint nincs kassziterit és ritkák a lítiumásványok is.

A különböző turmalintípusokat A. I. GINSZBURG (1956) az egyes nyomelemtársulásokat jellemző indikátorásványoknak tekinti:

fekete turmalin: nincs jellemző nyomelemtársulás,

kékeszöld turmalin: Sn, Nb, Ta,

rózsaszínű turmalin: Cs, Li, Rb, Ta.

A velencei-hegységi ritkaelem-vizsgálataink során NAGY B. (1967) a Sukoró község határában feltárt pegmatitos képződményekben a hegységből eddig megismert pegmatitfázisokhoz képest új kőzetváltozatot ismert fel. Ez a típus változatos ásványtársaságú és öves elrendeződésű. Fő ásványain az ortoklász és kvarcon kívül plagioklász, albitot, turmalint, biotitot, amfibolt,

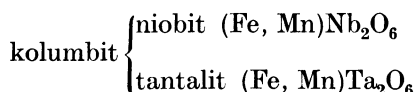
17. táblázat

Fázis	Ta:Nb arány	Ta ₂ O ₅ %
C (700 °C)	Ta > Nb	80–90
F (600–500 °C)	Nb > Ta	40–50
F–G (< 500 °C)	Nb ≈ Ta	3–5

gránátot, füstkvarcot, ametisztet és muszkovitot tartalmaz. Ez a pegmatit-kifejlődés a régebben ismert változatnál jelentősebb ritkaelem-tartalmat mutatott. NAGY B. adatai szerint Nb a pegmatitos képződmény több ásványában előfordul, így a biotitban (130 g/t), a muszkovitban (40 g/t) és a kloritos amfibolitban (150 g/t). A turmalinok fekete és zöldes változata színképanalitikailag kimutatható (vagyis 5 g/t-nál nagyobb) Nb-mennyiséget nem tartalmazott.

A Nb és Ta ásványai

A legismertebb Nb—Ta ásványok a *niobitok*—*tantalitok* izomorf elegykristályai, melyeket több szerző összefoglalóan *kolumbiteknek* nevez:



Azokat az ásványváltozatokat, melyekben a Mn több, mint a Fe, „mangano” jelzővel láthatjuk el. A Nb- és Ta-tartalom a két szélső tag között változhat. 65% feletti Ta_2O_5 -tartalomnál az ásványt tantalitnak nevezzük. A legrégebben ismert nigériai gránitpegmatitos előfordulásban intermedier tagok is előfordulnak. Több szerző megállapítása szerint a kolumbit fajsúlya és Ta-tartalma között összefüggés áll fenn, így a fajsúly alapján hozzávetőleg az összetételre tudunk következtetni, bár 10%-nál nagyobb pontosságot ily módon nem remélhetünk.

A fajsúly és a Ta-tartalom összefüggését a következő számszerű adatokkal jellemezhetjük:

Fajsúly	Ta ₂ O ₅ (%)
6,0	30
6,3	40
6,5	50
6,8	60
7,0	65
7,2	70

A pegmatitokban előforduló kolumbit elegykristályokra vonatkozóan azt figyelték meg, hogy kívülről befelé a pegmatit magja felé közeledve a Ta-tartalom fokozódása miatt a kolumbit növekszik. Így a Black Hill-i pegmatitokban (Dél-Dakota) a niobit—tantalitok Ta-tartalma a különböző zónákban a következőképpen változik:

Zóna	Ta ₂ O ₅ (%)
Külső	30
Középső	50
Mag	> 50

A kolumbit-sorozat tagjai általában szürkésfekete vagy barnásfekete színűek. Karcuk barnás, ez különbözteti meg őket a hasonló külső megjelenésű ilmenittől, melynek karca fekete. Egyébként az ásvány fénye is tompább.

Ritkább ásvány a *szamarszkit*, mely U- és ritkaföldfém-tartalmú niobit—tantalit. Rendszerint kolumbittal, monacittal társulva fordul elő a pegmatitokban. Összetételét a következőképpen lehet felírni: (Y, Ce, Er, U, Ca, Fe, Pb, Th) (Nb, Ta, Ti, Sn)₂O₆.

A *fergusonit* összetétele: (Y, Er, Ce, Fe) (Nb, Ta, Ti)O₄. Szintén gyakran tartalmaz radioaktív elemeket is, ugyancsak ritka ásvány.

A *piroklor*- és a mikrolit-sorozat tagjai gyakrabban előfordulnak, ezek Na- vagy Ca-niobátok és -tantalátok, gyakran lantanidákat is tartalmaznak. A piroklor képlete: (Na, Ca)₂Nb₂O₆F, vagyis a Na és Ca fluornióbátja. Bázisos kőzetekben gyakoribb. A mikrolit képlete: (Na, Ca)₂Ta₂O₆(O, OH, F). Rendszerint a lepidolitos pegmatitokban fordul elő.

Az eddig felsorolt ásványok iparilag többé-kevésbé hasznosíthatók. Vannak ezenkívül alárendeltebb jelentőségű nióbium- és tantáltartalmú ásványok is: *euxenit*, *polikrasz*, *fergusonit*, *tapiolit*, *miakit* stb.

N. DE KUN (1962) összefoglalást ad arról, hogy az egyes nióbium- és tantalásványok milyen kőzettípusban a leggyakoribbak:

niobit—*tantalit*: gránitban, gránitpegmatitban, ezek mállási termékeiben, karbonátitokban;

piroklor: karbonátitokban, gránitokban, greizenekben, alkálipegmatitokban;

ritkaföldek niobotantalátjai: pegmatitokban, gránitokban, ezek mállási termékeiben;

euxenit, *tapiolit*: pegmatitokban;

nióbium-szilikátok (pl. *miakit*): bázisos alkálilikőzetekben.

A Nb és Ta egyéb előfordulásai

A gránitos képződményekben és a gránitpegmatitokban előforduló Nb- és Ta-dúsulásokon kívül egyéb kőzettípusokhoz, illetve folyamatokhoz kapcsolódóan inkább csak a Nb-nak vannak jelentékenyebb dúsulásai.

Nefelinszeniteken és utómagmás képződményeiken a Nb elég gyakori, átlaga egyes szerzők szerint eléri a 310 g/t-t, ami azt jelentené, hogy egy nagyságrenddel gyakoribb, mint a gránitokban; R. L. PARKER és M. FLEISCHER (1968) véleménye szerint azonban még napjainkig sincs elegendő megbízható elemzési adat ahhoz, hogy a Nb-nak és a Ta-nak kőzettípusonkénti kvantitatív eloszlásáról megbízható képet nyerjünk, de az a meglevő adatokból is látszik, hogy a világ különböző helyein található, kőzetkémiaiailag hasonló típusú nefelinszenit-masszívumokban eléggé eltérő Nb-tartalmakat találtak. Így pl. a Lovozero-masszívum (Szovjetunió) nefelinszenitje több mint 1000 g/t Nb-t tartalmaz, a kishingari (India) masszívum nefelinszenitjében 44 g/t Nb-tartalmat mutattak ki. A Ta-tartalom a nefelinszeniteken alárendelt jelentőségű, a Nb:Ta arány 12 és 20 között változik.

FERSZMAN a nefelinszeniteket a kémizmusuk alapján két típusra osztotta; az agpaitos és a miaszkitos típusra. A típusok közötti kémiai különbséget az agpaitos koeficienssel lehet jellemezni: (K₂O + Na₂O):Al₂O₃. Ez a koeficiens az agpaitos típusnál nagyobb 1-nél, a miaszkitos típusnál pedig 1, vagy annál kisebb. A Nb előfordulása a két típusban nem egyforma. Az agpaitos

típusban az átlagos Nb-tartalom nagyobb, de csak a Ti- és Zr-ásványokban jelenik meg helyettesítőként, a miaszkitos típusban a késői magmás fázisokban önálló ásványaival is szerepel. Gyakorlatilag hasznosítható Nb-telepek a magmás, agpaitos típusú nefelinszienit-masszívumokban és a miaszkitos típusú nefelinszienitekkel kapcsolatos pegmatitos és metasomatikus képződményekben fordulnak elő.

Az intruzív alkáli-ultrabázitokban is jelentékeny Nb-dúsulás fordulhat elő. Például a lovozerói (Kola-félsziget, Szovjetunió) ultrabázisos masszívumok 130—520 g/t Nb-tartalmúak. A masszívum Nb-tartalma a magmatizmus későbbi szakaszaiban növekszik. A lovozerói masszívumból a nióbium kinyerése kifizetődő.

H. G. HUCHENHOLZ (1965) az effuzív kőzetek differenciációs termékeiben vizsgálta a Nb viselkedését. Már régebbi szerzők is rámutattak arra, hogy az alkálibazalt sorozatokban 3—10-szer több a Nb-tartalom, mint a savanyúbb kiömlési kőzetekben. Ezt a kérdést tanulmányozta HUCHENHOLZ a hocheifeli (Német Szövetségi Közt.) harmadidőszaki alkálibazaltokon. Megállapította, hogy a bazalt kőzetképző ásványai közül a titanomagnetit rejtje a legtöbb Nb-t (350—1000 g/t). Ennek az ásványnak a jelenlevő mennyisége dönti el tehát az alkálibazaltok Nb-tartalmát.

A Nb és a Ta a kőzetmállás folyamán a hidrolizátokban: agyagokban, lateritekben, bauxitokban dúsul. Tengeri üledékes képződmények, pl. mangángumók is gyakran dúsítják a Nb-t. Az agyagos, laterites képződmények Nb-tartalma természetesen nagymértékben függ attól, hogy az üledék milyen kőzettípussal áll genetikai kapcsolatban. Pl. az arkansasi bauxit, mely nefelinszienitből származik, négyszer annyi Nb-t tartalmaz, mint a legtöbb egyéb eredetű bauxit.

Azok a Nb-tartalmú ásványok, melyek a mállással szemben ellenállóak, torlatos telepekben gyűlhetnek össze.

A Nb- és Ta-prospekció módszerei

A Nb- és Ta-telepek felkutatásánál a rendszeres színkép-analitikai vizsgálatokon felül támpontot nyújthat bizonyos társásványok megjelenése, ezért ezeket indikátorásványoknak tekinthetjük. Így pl. E. W. HEINRICH (1962) rámutatott arra, hogy rendszerint azok a gránitpegmatitok tartalmaznak jelentékenyebb mennyiségű Nb-t és Ta-t, melyekben a Nb-t rejtő muszkoviton kívül kolumbit és — mint társásvány — berill is előfordul. A pegmatitos telepeknél a zónásság vizsgálata is igen fontos. Elsősorban a pegmatit magzónájának szegélyét kell vizsgálni. Mivel a Nb- és Ta-ásványok gyakori kísérői a radioaktív elemek, ezért több szerző (pl. ROWE, 1958) a Nb és Ta felkutatására terepi GM-csőves méréseket vagy szcintillációs számlálóberendezés alkalmazását javasolja.

A Nb és Ta iparilag hasznosított telepei és világgazdasági adatai

Az iparilag hasznosított összes Nb- és Ta-előfordulás a már tárgyalt dúsító folyamatok következményeképpen gránitokban, alkáligránitokban, szienitokban és ultrabázisos kőzetekhez kapcsolódóan jelentkezik. Néhány fonto-

sabb telep leírása előtt M. V. KUZ'MENKO nyomán a 18. táblázatban — egyszerűsített formában — összefoglaljuk a világ legfontosabb teleptípusait. A táblázat feltünteti a dúsító folyamatot, továbbá a közettípust, melyhez a telep genetikailag tartozik.

A Ta jelentősebb dúsulásai csak a gránitos kőzetekkel kapcsolatban levő telepekben fordulnak elő (a táblázat első oszlopa). A továbbiakban mi is főként a gránitokban dúsuló ritkaelemekkel, így az első oszlopba tartozó fontosabb előfordulásokkal foglalkozunk.

A nigériai prekambriumi albitos—biotitos gránitok kolumbittartalmáról már több évtizede megemlékezik az irodalom. Maga a gránit nem tartalmaz ipari kinyeréshez elegendő ritkafémet, de a gránit lehordásából iparilag hasznosítható feldúsulások jöttek létre és a helyben maradt mállási termékek is jelentősek lehetnek. Az albit-riebeckit—piroklor típusú nigériai gránitok már az alkáli típusú Nb-előfordulásokhoz képeznek átmenetet.

A Nb—Ta-tartalmú, zónás szerkezetű pegmatitokban a dúsulás maximuma rendszerint a Be-dúsulással együtt a szegélyzónában jelentkezik. Csaknem 100 olyan pegmatitlelőhelyet tartanak nyilván a világ minden részéről, melyből Nb-t, ill. Ta-t nyernek ki. A legdúsabb az észak-katangai (Manono Kitotolo) pegmatit, mely egymagában több Sn-ot, Nb-ot és Ta-t tartalmaz, mint a többi pegmatitos telep együttléve. Kitermelése folyamatban van. A másik gazdaságilag fontos pegmatitos telep az afrikai Ruanda Urundi-i előfordulás, itt a Nb és Ta ásványait kassziterittel együtt nyerik ki. A pegmatit mállásából származó üledékek és lehordási területek is ipari érdekességűek. Említést érdemelnek még a dél-dakotai és az észak-karolinai pegmatitlepek, ahol a spodumenkinyerés melléktermékeként a Nb és a Ta is értékesíthető.

A világ Nb és Ta termelését 1960-ban 3000 t-ra becsülték. A feltételezett világkészlet — csak a kapitalista országok adatait figyelembe véve — kb. 6 millió tonna (Nb_2O_5 -ben kifejezve). A Ta-készletek több mint egy nagyságrenddel kevesebbre becsülhetők. Bár a termelési adatok 1950 és 1960 között lényegesen nem változtak, mégis az újabb karbonatitos—pirokloros telepek bekapcsolódásával, továbbá a Nb iránti igény növekedésével a világtermelés jelentős emelkedése várható. A legutóbbi évekig a Nb világtermelésének döntő részét a nigériai, a Ta-ét a katangai és brazilai pegmatitos telepek szolgáltatták.

A tantalit iránti kereslet a második világháború alatt lényegesen megnőtt. 1944-től 1949-ig csak Brazília évi 100 tonna tantalitot termelt és exportált. A brazilai Ta-termelés adja a világtermelésnek mintegy 60%-át. Sn-ércek és lítiumcsillámok feldolgozásának melléktermékeként állítják elő több gránit-pegmatitos előfordulásból.

A Mineral Trade Notes 1960-ra vonatkozó adatai alapján a Nb és a Ta évi termelése országonként a 19. táblázat szerint oszlik meg.

A karbonatitos és az ultrabázisos kőzetekhez kapcsolódó teleptípusok jelentősége az utóbbi években igen megnövekedett. A nióbium és a tantál ára és kereslete napjainkban körülbelül kiegyenlítődt, a nióbium kg-ja 80 dollár, a tantálé 77 dollár. (Az árak természetesen a készítmény tisztasága szerint változnak.)

A világ nióbiumszükséglete az utóbbi években emelkedőben van. Nagy neutronbefogási keresztmetszete az atomtechnikában is jelentőséget biztosít számára. Sav- és hőálló ötvözetek készítésénél már hosszabb idő óta felhasználják, bórvegyületét gázturbinákban alkalmazzák. A Nb a szintetikus kau-

18. táblázat

Dúsító folyamat	Gránitok	Alkáligránitok	Nefelinek és alkálszienitok	Ultrabázisos kőzetek
Magma-folyamat	Kolumbit-tartalmú biotitos gránit: Nigéria	Riebeckit- és piroklortartalmú alkáligránitok: Nigéria	Agpaitos nefelinszienit loperitttartalommal: Lovozero-masszívum (Szovjetunió)	Alkáli-ultrabázitok: Kola-félsziget
Pegmatitosodás	Gránit pegmatit-, kolumbit- és tantalittartalommal: Ruanda Urundi (Afrika)	Kolumbit – tantalit- és piroklortartalmú pegmatitok: Colorado	Nefelinszienit, pegmatit: Kola-félsziget	Rutilos – brookitos pegmatit: Arkansas
Pneumatolitos, hidrotermális folyamatok				Kalcitos telérek: Arkansas Karbonátit piroklorral: Uganda
Kontakt metasomatózis			Albitosodott, karbonátosodott zónák: Quebec	Karbonátosodott zóna piroklorral: Quebec
Exogén folyamatok	Kassziterit – kolumbit – tantalittartalmú torlatok: Nigéria Szamarszkites torlatok: Altáj (Szovjetunió) Ilmenites torlatok: Ukrajna Euxenites torlatok: Idaho		Cirkonos, pirokloros torlatok: Uganda Ilmenites, rutilos telepek: Ural Bauxitok: Arkansas	

Ország	Nb ₂ O ₅ (kg)	Ta ₂ O ₅ (kg)	Teleptípus
Kanada	6 350		karbonatitos
Brazília		147 000	pegmatitos
Norvégia	272 000	—	nefelinszenit
Portugália	15 142	15 450	pegmatitos
Spanyolország	442	1 430	pegmatitos
Malaysia	94 494	—	üledékes Sn-telep
Kongó	103 300	150 767	pegmatitos
Madagaszkár		1 000	pegmatitos
Mozambik		150 000	pegmatitos
Nigéria	1 846 000	3 500	gránit-lebontás
Rodézia	—	49 000	pegmatitos
DNy-Afrika		4 713	pegmatitos
Üganda		2 286	pegmatitos
Ausztrália		4 538	pegmatitos

csukgyártásnál katalizátorként szolgál. Az ólom metaniobátja az elektronikában nyer alkalmazást. Kis mennyiségben az üvegipar is használja. A vákuumtechnikában „getterfém”-ként alkalmazzák. Újabb alkalmazási területe az elektronikus számítógépek gyártásánál van, ahol a nagyfrekvenciás jelek vételére és adására szolgáló alkatrész előállításánál használják. Ötvözetei mint szupravezetők igen beváltak.

A tantál alkalmazási területei a következők: atomtechnika, orvosi műszerek, fogászati cikkek, óraipar, üvegipar. Emellett a legfontosabb régebbi alkalmazási területe az izzólámpaipar, mely ennek a fémnek jelenleg is egyik lényeges felhasználási területe. Használják ezen kívül még az elektrolit-kondenzátorok gyártásánál. Egyes különleges acélok gyakran 50% Ta-t is tartalmaznak. A Ta a gyógyászatban kiváló csontpótlónak bizonyult, mert be tud épülni a testszövetek közé.

Mindkét fém jelentősége a korszerű iparágakban (pl. „Hall”-generátor) növekedőben van, így várható az irántuk való kereslet növekedése.

Cirkónium és hafnium

A cirkóniumot és hafniumot a nagymérvű kémiai rokonság és szoros geo-kémiai kapcsolatuk miatt együtt tárgyaljuk.

A cirkónium földkéregbeli gyakorisága jelenlegi ismereteink szerint megközelíti a 200 g/t-t, tehát geokémiai meghatározásunk szigorú alkalmazásával már alig tekinthető „ritka” fémnek, inkább mikroelemnek. A gazdaságossági és a technológiai szempontok mégis indokolják, hogy a ritkafémek közé soroljuk.

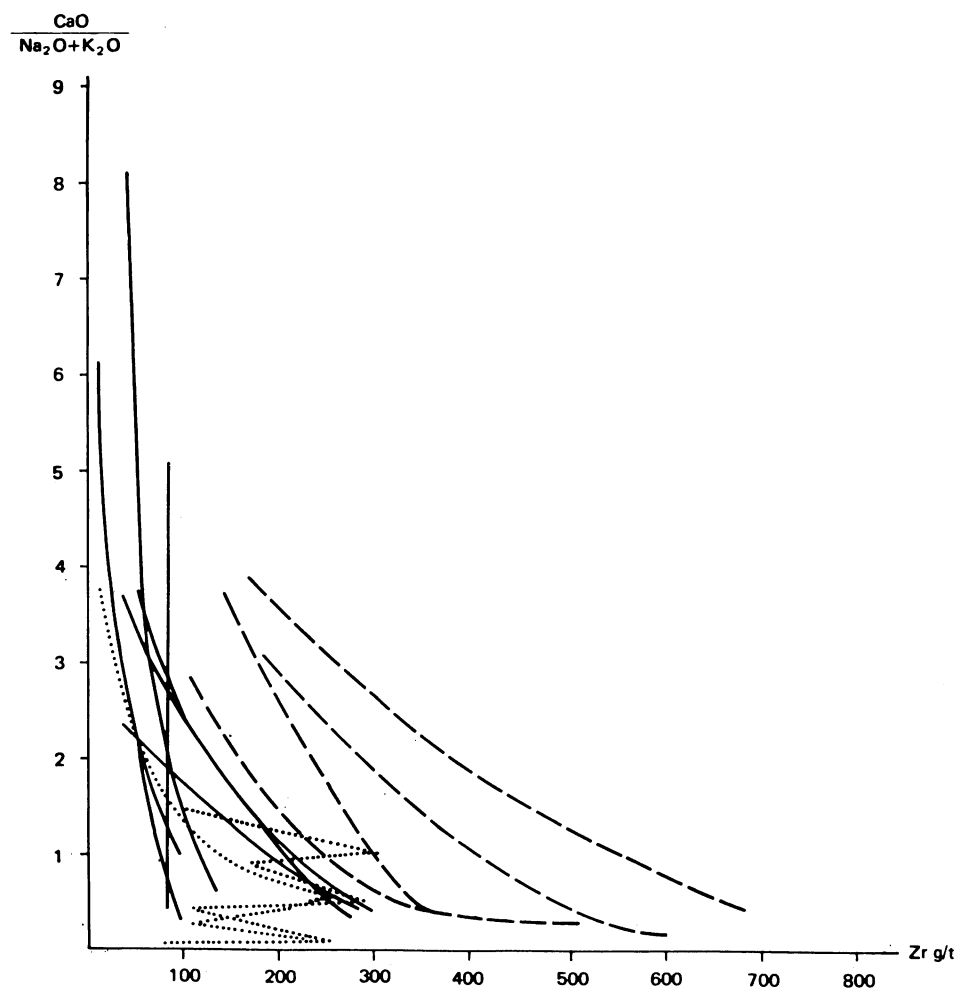
A hafnium ellenben valódi ritkafém, a legkisebb gyakoriságú elemek csoportjába tartozik, földkéregbeli gyakorisága kb. 1 g/t.

A cirkónium elterjedésével a mélységi és vulkáni kőzetekben az utóbbi évtizedek során több tanulmány foglalkozott. H. DEGENHARDT (1957) a Harz-hegység gránitjaiban átlagosan 175 g/t cirkóniumtartalmat állapított meg. Ez az érték jól egyezik L. AHRENS (1954) régebbi gránitátlagával (170 g/t). Ezzel szemben P. BOWDEN (1966) az észak-afrikai „Younger Granit” provincia kőzettípusaiban nagyobb Zr-értékeket talált. A biotitos gránittípusban a Zr-

tartalom 110—420 g/t, az albit-riebeckit gránittípusban a 2000 g/t-t is eléri.

E. C. T. CHAO és M. FLEISCHER (1960) vulkáni és mélységi kőzetfajtákban vizsgálta a cirkónium eloszlását. Különböző területről származó, azonos típusú sorozatok vizsgálata révén a regionális tényezőket is figyelembe tudták venni. A Zr-tartalmat a vulkáni és mélységi kőzeteknél egyaránt a savanyúsággal, továbbá a CaO- és összes alkálitartalom arányával hozták összefüggésbe. Általános érvényű tapasztalat az, hogy a SiO_2 -tartalommal párhuzamosan növekszik a Zr-tartalom, a $\frac{\text{CaO}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}$ viszony növekedésével ellenben csökken.

Az alkáligránitok, az alkálitrachitok és a magas Na-tartalmú riolitok bizonyultak a legdúsabb Zr-tartalmú kőzeteknek. Az értékeket a regionális tényező is befolyásolja, ezt a szerzők feltételezése szerint a magma összetételbeli kü-



21. ábra. A Zr-tartalom változása különböző magmatípusok esetén
CHAO és FLEISCHER (1960) szerint

lönbözösége indokolja. Vizsgálataik eredményét a 21. ábrán mutatjuk be. A diagram vízszintes tengelyén a Zr-értékek szerepelnek g/t-ben, a függőleges tengelyen a $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ viszonyyszámokat találjuk. A folytonos vonalak a tholeites bazalt—andezit—dácit—riolit sorozatot jelentik, a szaggatott vonalak az alkáli olivinbazalt—trachit sorozatot ábrázolják, végül a pontozott vonalak a mész-alkáli mélységi kőzetsorozatokat jelentik. Azonos vonalak jelzik a hasonló típusú, de különböző földrajzi helyről származó kőzetsorozatokat. Az ábrán jól követhető az alkálitartalom és a Zr mennyiségének egyértelmű összefüggése, mely csaknem a kőzettípusra és a földrajzi eredetre való tekintet nélkül érvényesül. Az is leolvasható az ábráról, hogy az alkálitrachitokban és fonolitokban talált jelentős értékek következtében az alkáli olivinbazalt—trachit sorozatok tűnnek ki legnagyobb Zr-átlagértékekkel.

P. BOWDEN az általa vizsgált észak-afrikai gránitterületen a Zr-tartalomnak és az alkálitartalomnak összefüggését az agpaitos együtthatóval: $(\text{Na} + \text{K}) : \text{Al}$ hozta kapcsolatba. A megglehetősen szoros korrelációt az alábbi szám adatokkal igazolta:

Zr g/t	$(\text{Na} + \text{K}) : \text{Al}$
2160	1,33
1250	1,13
310	0,85
310	0,95
910	0,98

A pegmatitfázisban a Zr és a Hf is dúsul. A Zr:Hf arány azonban a pegmatitokban rendszerint kisebb, mint az anyakőzetben, erre már annak idején FERSZMAN is rámutatott, továbbá azt is megállapította, hogy míg a Zr zömmel a nefelinszenitpegmatitokban dúsul, a Hf dúsulása inkább a gránitpegmatitokhoz kötött.

Gránitpegmatitok esetében a Zr és a Hf már a pegmatitképződést közvetlenül megelőző szakaszban is dúsul ugyan, legjelentősebb dúsulásuk azonban a pegmatitképződés C és D fázisában (700—600 °C) következik be. A Hf-tartalom a D fázisban keletkező cirkóniumásványokban éri el maximumát. Általánosan megfigyelt jelenség az is, hogy a Hf a kvarcban gazdag pegmatitok cirkonjában dúsul legerőteljesebben.

Mivel a cirkon mind a kémiai mállásnak, mind a mechanikai hatásoknak nagymértékben ellenáll, így a kőzetek elbontásakor nagyrészt változatlanul maradvá szállítódik tovább. Ennek eredményeképpen állandó alkotórésze a folyóvízi, a tavi és a tengerparti üledékeknek és a torlatos telepeknek. A nehézásványokban gazdag homokos telepek a világ cirkónium- és hafniumtermelésének fő forrásai.

A Zr és Hf ásványai

Bár a cirkónium kb. 29 ásványban főkomponens, mégis alig néhány ásvány az, amely a cirkónium kinyerése szempontjából szóba jöhet. A legfontosabb, leggyakoribb és gyakorlati szempontból is a legjelentősebb ásványa a *cirkon*: ZrSiO_4 . A cirkon bomlásából keletkező szekunder ásvány, a *baddeleyit* (ZrO_2) a cirkon mellett fontosságban ugyan a második helyen áll, de egyes helyeken, pl. Brazíliában kitermelésre érdemes mennyiségben fordul elő.

A Zr a Ti-nal, továbbá Na-mal és Ca-mal együtt komplex szilikátokat is képez. Ezek a cirkonnál kevésbé ellenálló, könnyebben bomló ásványok.

A cirkon elváltozott módosulatai közül megemlíthető az *alvit*, a *cirtolit* és a *malakon*. Az alvitban Sn- és Be-szennyezés, a másik két ásványváltozatban pedig U- és Th-szennyezés a gyakori. A cirkonban 50%-nyi, a baddeleyitben 74%-nyi mennyiségben található cirkónium.

A hafniumnak önálló ásványa nem ismeretes; a cirkónium ásványaiban mint járulékos izomorf elegyrész fordul elő. A Zr:Hf arány az elváltozott cirkónium-ásványmódosulatokban — különösen a cirtolitban és az alvitban — a Hf javára tolódik el a cirkóniumhoz képest. Több szerző vizsgálatából nyert átlagértékek szerint a gránitok cirkonjában a Hf:Zr=0,027 (szélső értékek: 0,10 és 0,002). A cirtolitban és az alvitban a Hf:Zr arány gyakran eléri a 0,2-t is.

Nagyon sok vizsgálat történt arra vonatkozóan, hogy a Hf:Zr arány miképpen hozható kapcsolatba a cirkonásványok genetikai körülményeivel. Megfigyelték például azt, hogy a genetikai kapcsolatban levő közetsorozatok savanyúbb differenciációs termékeinek cirkonját a Hf viszonylagos növekedése jellemzi. Ez arra utal, hogy a maradékmagmában a Hf:Zr arány kissé emelkedik.

E. SCHROLL (1968) a Zr:Hf arány változását a legfontosabb közettípusokban korrelációs diagram segítségével szemléltette és általánosabb értelemben is megerősítette a fenti megállapítást. Azt találta, hogy a Zr:Hf arány gyengén, de egyirányúan csökken, ha a bázisosabb kőzetektől a savanyúbbak felé haladunk. Ez a megállapítás a genetikailag össze nem függő kőzetekre is vonatkozik.

A cirkonásványok morfológiai adataiból az utóbbi években genetikai következtetéseket is levontak. LARSEN és POLDEWAART (1955) mintegy 200 különböző kőzetfajtából szeparált cirkonkristály viszonylagos méreteinek statisztikus eloszlása révén meg tudta különböztetni a különböző kőzetekhez tartozó cirkontársulásokat. Minden cirkonegyüttest öt paraméterrel jellemezték: közepes hosszúság, a hosszúság standard deviációja, közepes szélesség, a szélesség standard deviációja és a főtengelyek hajlása. A különböző genetikájú kőzetek jellemzésére a cirkon morfológiai adatai jó szolgálatot tesznek, továbbá támpontul szolgálhatnak az üledékes kőzetek eredetének megállapításánál, sőt sok esetben utalnak a metamorf kőzetek képződési folyamataira is.

A cirkonban a hafniumon kívül gyakori szennyező elem a vas, továbbá a lantanida elemcsoport tagjai.

A Zr és Hf fontosabb előfordulásai

A világ cirkontermelésének döntő többsége alluvialis eredetű, torlatos jellegű telepekből, az ún. „fekete-homok”-okból kerül ki. Ezekben rendszerint rutil, ilmenit, monacit is van, tehát több hasznosítható elem egyidejű kinyerése a cirkontermelést is gazdaságosabbá teszi. A világtermelés 80—90%-a Ausztrália, ill. az Egyesült Államok (Florida) „fekete-homok” telepeiből került ki. Ezek a telepek rendszerint a tengerpartoktól nem nagy távolságban, a partvonallal párhuzamosan helyezkednek el. A Szovjetunióban a Dnyeper partján találtak torlatos „fekete-homok” telepeket, melyek a cirkon mellett

titánásványokban is gazdagok. Újabbban Chilében is találtak gazdag alluviális telepeket, hasznosításuk folyamatban van. Braziliában baddeleyittartalmú tengerpart közeli telepeket találtak ipari mennyiségű cirkóniumtartalommal.

A cirkónium kinyerése torlatos telepekből kb. 0,1% cirkontartalom felett válik kifizetődővé. Gondolni lehet ezért pl. a bauxit vörös iszapjából való cirkonkinyerésre is.

Pegmatitokban, továbbá gránitok kontakt zónáiban a cirkontartalom gyakran eléri az ipari koncentrációt is. Mivel azonban a laza, homokos üledékekből kinyerése sokkal könnyebb és gazdaságosabb, így a primer magmás előfordulásokból történő jelentősebb cirkóniumtermelésről ez idő szerint nincs tudomásunk.

Hazánkban az újabb vizsgálatok is megerősítették a már régebben felismert ténytet, hogy a Mecsek hegységben egyes bázisos kőzettípusokban Zr-dúsulás jelentkezik. SZEDERKÉNYI T. (1970) vörös színű bosztonitmintában 1000 g/t Zr-t talált, ami nagyjából egyezik egy régebbi elemzéssel, mely szerint egy bátaapáti bosztonitminta ZrO_2 -tartalma 0,3%, ez Zr-ra átszámolva 2100 g/t.

A Velencei-hegység néhány képződménye említésre érdemes Zr-tartalmú, így a vörös és szürke színű gránitporfirok átlagban 1400–1100 g/t Zr-t tartalmaznak. A kerzantitokban közel 600 g/t Zr-tartalmat mérünk.

Jelentős Zr-dúsulást találtunk a mecseki alsóliász kőszenes összletekben. Erre a későbbiekben, a kőszénhamuk nyomelemdúsulásainak tárgyalásánál még részletesebben kitérünk.

A Zr és Hf világgazdasági adatai

A cirkónium ipari jelentősége széles körű atomtechnikai alkalmazása miatt az utóbbi évtizedekben megnőtt. Egyre fokozódó alkalmazását olyan kedvező sajátságainak köszönheti, mint a magas olvadáspont, nagy korrózió ellenállóképesség, termikus neutronokra vonatkoztatott kis befogási keresztmetszet (0,18 barn). Egyes cirkóniumtartalmú ötvözetek korrózióállósága még a tiszta cirkóniuménál is jobb, mechanikai tulajdonságai folytán tehát olyan reaktorokban ahol a forró vízgőz korróziós hatása ellen kívánnak védekezni, a cirkóniumötvözeteket mint szerkezeti anyagot alkalmazzák (pl. a fűtőelemek burkolására).

Reaktorban való alkalmazása esetén hátrányos, ha a cirkóniumban hafniumszennyezés van, mert a hafnium neutronbefogási hatáskeresztmetszete jóval nagyobb lévén (115 barn) lerontja a cirkónium előnyös tulajdonságait. A hafniumot emiatt „reaktorméreg”-nek tekintik, tehát a reaktortechnikában alkalmazandó cirkónium tisztítására igen nagy gondot kell fordítani. (A tisztításra kidolgozott technológiai eljárások közül megemlíjtük a *Kroll*-féle módszert, melynek lényege abban áll, hogy cirkónium-tetrakloridot állítanak elő és ezt főlös mennyiségben alkalmazott fém Na-mal 500 °C körüli hőmérsékleten redukálják. Az elválasztásra újabbban ioncserés eljárásokat is alkalmaznak.)

A cirkóniumnak más fontos alkalmazási területei is vannak, így például a cirkónium-karbid kiváló csiszolóanyag, a ZrO tűzálló kerámiai massa készítéséhez igen jól használható. Alkalmazzák még a világítástechnikában és az elektrotechnikában is. Kiváló tulajdonságú acélötvöző, 0,10–0,25%-nyi mennyiségben adagolva az ötvözethez az acél hőállóságát és korróziós tulajdonságait kedvezően befolyásolja.

A hafniumot magas olvadáspontja, erős elektronemissziós képessége miatt az izzólámpagyártásban és a rádiócsőgyártásban alkalmazzák. Volfrámmal és molibdénnel ötvözve röntgensövek katódjaként használható. A Zr-nal ellentétes sajátsága — nagy neutronabszorpciós-képessége — miatt moderátoranyagként alkalmazzák a reaktorok szabályozórúdjaiban. Így ugyanaz a tulajdonsága, mely reaktorbeli alkalmazásának egyik esetében mint hátrány szerepelt, más esetben előnyként jelentkezik.

A termelt cirkóniummenyiség az iránta megnyilvánuló kereslet növekedésével párhuzamosan nő. Ausztráliában például 1950-ben 36 000 t Zr_2O_3 -t nyertek ki, 1959-ben a termelés 110 000 t-ra nőtt. Ausztrália adja a világtermelésnek kb. 80%-át. A további 20% termelésében az Egyesült Államok, Ny-Afrika és D-Afrika vesznek részt.

A hafniummentes cirkónium világpiaci ára 12 dollár/kg.

A hafniumtermelés 1959-ben 180 000 kg volt. A hafnium ára g-onként 25 dollár.

M o l i b d é n

A molibdén „granitofil” jellege a legújabb gyakorisági adatok szerint vitatható, mert KURODA és SANDELL (1954) részletes geokémiai vizsgálatai szerint a gránitokban mért (1,1 g/t), illetve a bazaltokban és diabázokban észlelt átlagos gyakorisága (1,0 g/t) között nincs jelentős különbség. Mégis a savanyú kőzetekben dúsuló elemek között kell elsősorban foglalkoznunk vele, mert a gazdaságos Mo-dúsulások tekintélyes része a savanyú magmatizmushoz kapcsolódik.

KURODA és SANDELL a kőzetekben levő molibdéntartalom megoszlását vizsgálta a kőzetképző ásványok között. A gránitos kőzetekre vonatkozóan nyert eredményeik a következők:

Ép gránitos kőzetek Mo-tartalmának legnagyobb része (kb. 60—80%-a) a földpátokban található. Tapasztalataik szerint a dúsulás inkább a plagioklászokban jelentős mint a káliföldpátokban. A biotitokban a molibdénnek mintegy 10%-a található. Az ép gránit kvarckristályjaiban található a legkevesebb Mo: az összes molibdéntartalomnak legfeljebb 3—5%-a.

A gránit járulékos ásványai közül a szfén és az ilmenit tűnik ki viszonylag magasabb Mo-tartalmával, ezekben a Mo mennyisége néha a 100—200 g/t-t is eléri. Ezt a viszonylagos Mo-dúsulást a Mo^{4+} - és a Ti^{4+} -ion kristálykémiai rokonsága indokolja: Ti^{4+} esetén az ionsugár 0,64 Å, az elektronegativitás 1,6; Mo^{4+} esetén az ionsugár 0,68 Å, az elektronegativitás szintén 1,6.

Kristálykémiai rokonság a molibdén valamelyik ionos alakja és más elem ionja között nem áll fenn, mert például a Si^{4+} -ot csak a Mo^{6+} helyettesíthetné, de kristályszerkezeti megfontolások alapján ez a helyettesítés nem valószínűsíthető. Feltételezik tehát, hogy a molibdén a földpátokban izomorf helyettesítőként legfeljebb csak kis részben van jelen, nagyjából adszorpció révén kerül az ásványba.

Az utómagmás hatásra sok esetben fellépő Mo-dúsulás megváltoztatja a molibdén ásványok szerinti eredeti megoszlását.

A pegmatitok földpátja Mo-ben általában szegényebb, mint az anyakőzet földpátja. A gránitmagmatizmushoz kapcsolódó jelentékenyebb molibdéndúsulások az utómagmás fázisban fordulnak elő, a pneumatolitos és a pegmatitos fázisban (szenitpegmatitokban is) a Mo sok esetben a greizenesedésnek

és a metasomatózisnak jellemző nyomeleme. A híres coloradói Climax bánya molibdenittelepe a gránitmagmatizmus hidrotermális fázisához kapcsolódik. A molibdenit a kontakt zónának is gyakori pneumatolitos ásványa, különösen gyakori a gránit és mészkő, vagy más karbonátos kőzet határán.

Ismerünk ezeken kívül olyan kisebb jelentőségű Mo-dúsulásokat is, melyek bázisos kőzetekkel állnak kapcsolatban.

Jelentékeny Mo-dúsulások vannak az üledékes fázisban. A Mo dúsulására itt különösen a redukáló környezet kedvező (pl. H_2S hatására MoS_2 csapadék-ként dúsulhat). Szerves anyagok is gyűjtik a molibdént. Ezekre a Mo-dúsulásokra később még visszatérünk.

A Mo fontosabb ásványai

A *molibdenit* (MoS_2) a molibdén legfontosabb ásványa. A hasznosított molibdéntelepek 99%-ban molibdenit alakban tartalmazzák a Mo-t. A molibdenit gyakoriságát azzal magyarázzák, hogy a Mo-oxidok jó oldhatósága miatt a magma korai kristályosodásakor nem csapódnak ki, a maradékmagmában viszont a növekvő szulfidtartalom hatására molibdenit képződésére és kiválására nyílik lehetőség. Ezt az értelmezést az is alátámasztja, hogy más, késői kiválású fémszulfidok is jelentékeny Mo-nyomokat tartalmaznak.

M. FLEISCHER (1955) összefoglaló adatai szerint a szulfidásványok átlagos molibdéntartalma a következő: galenit 20 g/t, szfalerit 10–100 g/t, kalkopirit 70 g/t, pirit 20–30 g/t és arzenopirit 60 g/t.

Ezek szerint tehát a Mo főként a vas és a réz szulfidjaiban dúsul. Sajnos arra vonatkozóan nincsen adatunk, hogy itt a dúsulás milyen módjával állunk szemben: izomorf helyettesítéssel-e vagy adszorpcióval?

A molibdenit hidrotermálisan gyakran kolloid alakban válik ki, a molibdenit amorf módosulatát *jordizitnek* nevezik.

A molibdén oxidjai: 1. A *molibdit*: MoO_3 (molibdén-trioxid) kb. 66% Mo-tartalommal. Természetes előfordulása régebben nem volt ismert, újabban Csehszlovákiában ČECH és POVONDRÁ (1963) természetes ásványként is megtalálta. A molibdenit hidrotermális mállási termékeként jelenik meg a molibdenitet tartalmazó telérkvarc üregeiben. Világos zöldessárga vagy szintelen finom tük, esetleg lemezkék alakjában jelenik meg. Tulajdonságai megegyeznek a laboratóriumban előállítható MoO_3 -éval. 2. Az *ilsemannit* a Mo különböző vegyértékű (főleg öt- és hatvegyértékű) alakjainak keverék-oxidja. Aránylag ritkán fordul elő, rendszerint kolloid alakban, kékes színben előtűnő ásvány, kémiai összetétele bizonytalan. Alaszka félszigetén, a „Tízezer füst” völgyében jól ismert az ilsemannit előfordulása.

K e v e r é k - o x i d o k . A Mo-nek más fémekkel együtt képzett oxidjai sokkal gyakoribbak, mint önálló oxidjai. Ilyenek: a *ferrimolibdit* vagy molibdenokker, melynek DANA szerinti összetétele a következő: $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 8H_2O$, vagyis ferrivassal alkotott kettős oxid hidrátvíztartalommal. Felszíni málláskor keletkezik. Összetétele más szerzők szerint nem állandó, színe a vas-oxid mennyisége szerint változik. A molibdit kinyerésre alkalmas mennyiségű előfordulását nem ismerjük.

A m o l i b d á t o k a MoO_4^{2-} gyöknek különböző kationokkal alkotott vegyületei. A *powellit* ($CaMoO_4$) 39% Mo-t tartalmaz. A powellit és a *scheelit*

(CaWO_4) izomorf keveréksort alkot. A *wulfenit* (PbMoO_4) 26%-nyi mennyiségben tartalmaz Mo-t. Ez a legfontosabb molibdát, mert viszonylag elég gyakori és hasznosított telepszerű előfordulása is ismeretes (Arizona, Ausztria). A wulfenit általában a galenitek oxidációs zónájában fordul elő. J. N. FAICK és A. F. HILDEBRAND (1958) szerint a wulfenit is egy izomorf keveréksorozat szélső tagja, a másik szélső tag a *stolzit* (PbWO_4). Egy közbülső tagja a sorozatnak a *chillagit* ($3\text{PbWO}_4\text{PbMoO}_4$).

A molibdátok közül megemlítendő még a réz molibdátja, a *lindgrenit* [$\text{Cu}_{12}(\text{MoO}_4)_8(\text{OH})_8$], mely a molibdénnek a rézzel való szoros geokémiai asszociációja miatt figyelemre méltó.

Fontosabb Mo-előfordulások

J. LOMBARD (1958) a fontosabb molibdénelőfordulásokat öt genetikai fő-típusba sorolta és e típusokat az őket képviselő ismertebb telepekről nevezte el:

1. *Climax-típus*. Gránitos vagy átalakult kőzetben jelentkező molibdenitkiválás, rendszerint a kőzetet áttörő kvarctelésekben. A Mo ebben a telep-típusban W-mal, Sn-nal és néha Bi-tal is társulhat.

2. *Azegour-típus*. Gránittal érintkező metamorf mészkőben (tektit, szkarn) fellépő molibdenitdúsulás. Társelemként W és Cu léphet fel, a kőzet gyakran magnetittartalmú.

3. *Közép-európai (Ausztria) típus*. Wulfenittelepek, rendszerint mészkőben, impregnáció formájában jelentkeznek.

4. *Bingham-típus*. Impregnációs, ún. „porfiros” rézérctelepekben járulékosan előforduló molibdén. (Vitatható, hogy genetikailag ez a típus nem sorolható-e az 1. típusba?)

5. *Hasznosítható üledékes molibdénelőfordulások*. Rendszerint vanádiummal társultan, szerves üledékekben található. Ide sorolható még a bauxitokban, mangánércekben stb. jelentkező dúsulás is.

Savanyú magmatizmussal a felsorolt teleptípusok közül az 1., 2. és 4. típus áll közvetlen genetikai kapcsolatban, itt tehát főként ezekkel foglalkozunk.

Gránitmagmatizmussal összefüggő Mo-dúsulás a következő folyamatok kapcsán mutatkozik:

a) *Kálimetaszomatózis*. Csaknem minden molibdéndúsulásnál kimutathatók ennek jelei: a K-felesleg, a K-földpátok viszonylagos túlsúlya stb. (Fontosabb telepek Azegour, Marokkó.)

b) *Szilifikáció*. A molibdénkoncentráció és a szilikáció mértéke rendszerint egyenes arányban változik.

c) *Greizinesedés* (ezzel kapcsolatos pl. a kameruni Mo-telep).

d) *Pegmatitosodás*. Az ehhez kapcsolódó Mo-dúsulások közismertek ugyan, de kifejezetten pegmatitos molibdenitelepet csak DNy-Afrikában és Kínában tartanak nyilván. (A climaxi telepben a Mo pegmatitos dúsulása a pneumatolitos és hidrotermális dúsulás mellett kisebb jelentőségű.)

e) *Hidrotermális folyamatok*. Ezek szerepe a katangai telepben a legkifejezettebb, de sok más telepben is nyilvánvaló a hidrotermális hatás.

A Velencei-hegységben már régebben felismert Mo-nyomok hidrotermális és részben pneumatolitos hatásra vezethetők vissza. Újabb vizsgálataink során a hidrotermálisan bontott agyagpalában észleltünk némi Mo-dúsulást. A Velencei-hegység gránitjainak járulékos nehézasványai között gyakran sikerült molibdenitet kimutatni. Néhány adat van a hazai szulfidos ércdúsítmányaink Mo-tartalmáról is. Így a pátkai lejtakna szfaleritjében

100 g/t, a pátkai galenitdúsítmányban 90 g/t Mo-tartalmat mutattak ki. Ezek az átlagot valamivel meghaladó értékek. A recski VIII. tömzs cinkércében — a bánya adatai szerint — szintén kb. 100 g/t Mo-tartalom található.

A DK-dunántúli ópaleozoós alaphegység közettípusai közül a Mórág környéki hidrotermális képződmények tűnnek ki az átlagosnál nagyobb Mo-tartalmukkal (átlagban 21 g/t).

A világtermelésben számottevő legismertebb Mo-előfordulások felsorolását a 20. táblázat tartalmazza.

A telep megnevezése és helye	Lombard-féle teleptípus
Climax, Colorado, USA	1. típus
Kamerun, Afrika	
Kazahsztan, Szovjetunió	
La Corne, Kanada	
Terre-Neuve, Kanada	
Knaben, Norvégia	2. típus
Kaukázus, Szovjetunió	
Azegour, Marokkó	3. típus
Bleiberg, Ausztria	
Braden bánya, Chile	4. típus
Brigham, Utah, USA	
Mansfeld, rézpalá, NDK	5. típus

A Mo-dúsulások felkutatása

A molibdén felkutatásához az egyes, termelés alatt álló teleptípusok részletes megismerése az analógiák felhasználása révén segítséget nyújthat. További támpontot adhat a Mo jellemző elemtársulásainak ismerete, mert ha a vele társult elemek valamelyike jelentősebb mennyiségben fordul elő, ennek diszperziós anomáliái a Mo-dúsulások felkutatásánál nyomra vezethetnek.

A Mo leggyakrabban a következő elemekkel társul:

a) *Volfrám*. Társulásukra már a powellit — scheelit, illetve a wulfenit — stoltizit izomorf sorok és közbülső keveréktagsaik felsorolásánál utaltunk. Ilyen ásványtársulás ismeretes a „Tízezer füst” völgyében (Alaszka) levő fumarolás eredetű előfordulásban. A Mo⁴⁺- és a W⁴⁺-ionok sugarának azonossága indokolja a kristálykémiaili rokonságot. FERSZMAN (1940) szerint a Mo—W—(Sn) társulás az egyik legtipikusabb esete a geokémiai korrelációnak.

b) *Urán*. Gyakori a Mo és az U társulása. Jellemző példa erre a J. A. SARCIA és J. GEFFROY (1954) által leírt kameruni pegmatitos telep. Itt az U szurokérc vagy uraninit alakban van jelen. Bár e két elem dúsulásának maximuma nem esik egybe, ilyen teleptípusoknál a helyszíni sugármérések a Mo-dúsulás felismerésében mégis segítséget nyújthatnak.

c) *Réz*. Közismert és gyakorlati szempontból talán legfontosabb a Mo—Cu kapcsolat, mert az ún. „porfíros” rézérc telepeiben a Mo jelentős előfordulásait tartják nyilván (pl. Brigham). A rézérc „porfíros” jellege tehát Mo jelenlétére utalhat. A mannsfeldi rézpalából is kinyerték a Mo-t. A réz könnyű

és érzékeny analitikai kimutatása nagyon elősegíti az ilyen teleptípusok felismerését.

d) *Titán*. A bázisosabb kőzetekben a Mo- és Ti-tartalom párhuzamosan változik.

e) *Vanádium*. A Mo és a V szerves üledékekben áll szoros kapcsolatban.

A társelemek tehát — mint az már az előbbi felsorolásból is kitűnik — nem minden teleptípusnál azonosak.

Az észak-transzbajkái Mo-telep elemkorrelációit A. W. GAGANOV és A. M. KROPATSCHEW (1962) statisztikus módszerek alkalmazásával vizsgálta. Meghatározták a primer molibdenites kvarctelér és a telep oxidációs zónájának elemeloszlását. (A statisztikus elemzést természetesen megelőzte mindkét zóna ásványos összetételének vizsgálata.) A primer ércesedésben a molibdenit mellett pirit, kalkopirit, galenit, szfalerit, tetraedrit szerepel, míg az oxidációs és cementációs zónában molibdénokker, cerusszit, kovellin, kalkozin fordult elő jelentős mennyiségben. Az elemek koncentrációinak variációs görbéiből mindkét zónára korrelációs együtthatókat határoztak meg a következő elempárookra: Pb—Ag, Pb—Zn, Pb—Au, Mo—Cu, Mo—Au, Mo—Zn, Mo—Pb, Cu—Ag és Ag—Au. A primer ércben a korrelációs együttható +0,75-nél nagyobb volt a Pb—Zn és a Pb—Ag elempároknál, vagyis ezek szoros korrelációt mutattak. Közepes korreláció (együttható >0,5) adódott a Mo—Cu, Mo—Au elempároknál. A többi elempár esetében a korreláció gyenge volt. E korrelációkból az ásványosodás sorrendjére is következtettek.

Az oxidációs zónában jó korrelációt találtak a következő elempárok között: Pb—Ag, Ag—Au, Mo—Cu, Mo—Zn. A Mo—Cu és a Mo—Zn korrelációk megnövekedése arra utal, hogy felszíni, felszínközeli folyamatokban a Mo, a Cu és a Zn migrációképessége egyaránt nagy.

Molibdénos ércesedés felett — nem túl vastag talajtakarók esetén — egyes területeken a Mo közvetlen kimutatásán alapuló talajmetallometriai mérések is pozitív eredménnyel jártak. A talajok átlagos Mo-tartalma 1,4 g/t, így 10 g/t-nál nagyobb Mo-tartalom már ércindikációt jelezhet. Ha a talaj alkálikus vagy meszes jellegű, akkor a molibdén MoO_4^{2-} komplex anion alakjában mobilissá válik.

K. G. VINOGRADOVA (1955) a Mo felkutatására biogeokémiai prospekciót javasol. Bizonyos növényfajták hamujában Mo-dús telérek felett ui. jól észlelhető Mo-anomáliákat mutatott ki.

A Mo gazdasági adatai

A molibdén fő fogyasztója — hosszú idők óta — az acélipar. A molibdéntartalmú acél tulajdonságai sok szempontból kedvezőbbek, mint a Cr- és Mn-tartalmú acéloké (hőállás, korrózióállás, nagy mágneses permeabilitás stb.). Molibdénötvözeteket használnak hőkiterjedés nélküli órarugók készítéséhez. A Mo az elektroncsőgyártásban és speciális izzólámpák izzószálának előállításánál is alkalmazást nyer. Polimerizációs vegyi folyamatoknál katalizátorfémként alkalmazzzák. Újabban az autóiparban is felhasználják króm helyett a motorok dugattyúgyűrűinek bevonására. Nagy hőmérsékleten való alkalmazásánál előnyös tulajdonsága a kis hőtágulási együtthatója.

A molibdén iránti kereslet egyirányú növekedést mutat. 1967-ben történt

felmérés szerint a kereslet növekedése kb. évi 7%. A molibdén iránti kereslet további növekedését még az atomenergia felhasználásának növekedése is fokozza, mert kis neutronbefogási keresztmetszete (2,4 barn) következtében nagy hőmérsékletű atomreaktorokban szerkezeti anyagként jól beválik.

Meg kell jegyeznünk, hogy az egyéb irányú felhasználás ellenére is az összes molibdénigénynek mintegy 90%-át a vaskohászat képviseli.

A kőzetekből a Mo kinyerése általában 0,1% Mo-tartalomtól kezdődően válik gazdaságossá.

A világtermelés 1950 és 1960 között körülbelül háromszorosára nőtt, de úgy tűnik, hogy a termelés az utóbbi években már nem elégíti ki az igényeket. 1956-ban a világtermelést — MoS_2 -ben megadva — 48 000 tonnára becsülték. A világtermelés 90%-át még a legutóbbi években is a climaxi telep szolgáltatta. A többi 10% nagy részét Chile, továbbá Norvégia, Nagy-Britannia és Írország termeli.

A világ Mo-készletét 1 250 000 tonnára becsülik, de ebben a Szovjetunióban újabban megismert telepek becsült készletei nincsenek beleszámítva.

A molibdén világgpiaci ára 1969-ben a következőképpen alakult: érc-koncentrátum 3,1 dollár kilogrammonként, szivacs vagy fémpor alakban 36 dollár/kg.

R é n i u m

A Re földkéregbeli gyakorisága igen kicsi, a legritkább elemek közé tartozik. A természetben 4 és 7 vegyértékű alakban fordul elő. A különböző kőzet-típusokban észlelt gyakorisági adatai alapján a Re „granitofil” jellege nem egyértelmű. Tekintve azonban, hogy jelentős dúsulása főként a Mo—W ásványokban jelentkezik, így ezen a helyen kell foglalkoznunk vele.

A Re^{4+} ionsugara 0,72 Å, vagyis igen közel áll a Mo^{4+} és a W^{4+} ionsugarához (0,70 Å); ezzel magyarázható a Mo-nel és a W-mal való kapcsolata. A molibdenitben azonban, ahol a leggyakrabban fordul elő a Re, kovalens kötés van, tehát az ionsugarak mérete nem döntő. A Re gyakoriságát a molibdenitben sokkal inkább indokolja az, hogy a ReS_2 kristályszerkezete hasonló a MoS_2 szerkezetéhez.

Várható lenne, hogy a Re a molibdátokban is hasonlóan dúsuljon, mert a Re^{7+} ionsugara (0,56 Å) is hasonló a Mo^{6+} ionsugarához (0,62 Å), mégis az eddigi adatok szerint a molibdátokban a Re dúsulása kisebb mértékű. Ezt az indokolhatja, hogy az oxidációs folyamatok alatt a Mo és a Re viselkedése különböző. A Re-vegyületek vízben jobban oldódnak és általában a Re migrációs képessége is nagyobb, mint a Mo-é.

Re-tartalmú ásványok

A legutóbbi évekig úgy tudtuk, hogy a réniumnak önálló ásványa nincs és a szulfidos ásványokban (főként a molibdenitben) izomorf helyettesítésként jelenik meg. Legújában felmerült egy olyan ásvány létezésének a lehetősége, melynek egyik fő eleme a Re.

E. M. POPLAVKO, I. D. MARCHUKOVA és S. SH. ZAK (1962) a dzhezkazgani szulfidos ólom-rézérclelepleben találtak olyan kolloid aggregátumokat — főleg bornit felszínének közelében — melyeknek Re-tartalma lokális mikroröntgen-

vizsgálatok alapján a 40—50%-ot is elérte. A réniumon kívül ebben az aggregátumban kb. 20—30% rezet is kimutattak, más fém azonban jelentősebb mennyiségben nem mutatkozott. A Re és Cu százalékos mennyiségeit molekulásúlynyi mennyiségekre átszámolva, a Re:Cu arány 1:1-nek adódott. Feltételezhető és fizikai vizsgálatokkal alá is támasztható, hogy a kolloid megjelenésű ásvány *rénium—réz-szulfid*, melyet az irodalom a lelőhelyre való utalásul *dzhezkazganit* néven tart nyilván. Az ásvány kémiai összetétele kielégítő megbízhatósággal még nincs megállapítva.

Valószínűleg ugyanezt az ásványt találták meg M. CAPITANT és munkatársai (1963) Katangában a kipushii molibdenittelep ércásványai között. A több tízsázaléknyi nagyságrendű Re-ot tartalmazó ásvány tennantit és molibdenit határfelületén, szürkés—barnás amorf anyagként jelentkezett.

Gyakorlatilag a molibdenitek Re-tartalma a legjelentősebb, mert a Re kinyerése főleg ezekből történik. Többen foglalkoztak azzal a kérdéssel, hogy a Re a molibdenitben mikor jelenik meg? Laboratóriumban vizes, savas, lúgos kezeléssel a molibdenitből a Re nagy része könnyen kioldható (könnyebben mint maga a Mo), viszont az oldás után visszamaradt Re huzamos kezeléssel sem távolítható el. E megfigyelésekből arra következtethetünk, hogy a Re-nak kis része épül izomorf helyettesítőként a molibdenit rácsába s ez nehezen oldható ki. A Re könnyen távozó nagyobb része a rácshibahelyekben, mikrohézagokban helyezkedik el.

A molibdenit keletkezési körülményei és Re-tartalma között is kerestek összefüggést. Az eddigi vizsgálatok eredményei (pl. L. PAGANELLI, 1963) arra utalnak, hogy a Re-tartalom a molibdenit képződési hőmérsékletének csökkenésével párhuzamosan nő. A hidrotermális és a késői pegmatitos—pneumatolitos fázisban keletkező molibdenitekben 70 g/t Re-ot találtak, ellenben a magas hőmérsékletű pegmatitos—pneumatolitos fázishoz tartozó molibdenitekben csak 20 g/t Re-tartalom volt.

V. V. MOGAROVSKIJ (1963) az általa vizsgált molibdenittelep esetében a molibdenit Re- és Se-tartalma között tapasztalt lineáris kapcsolatot.

S. K. KALININ, G. N. SCHERBA és E. E. FAIN (1971) hidrotermális szulfidos képződményekben vizsgálta a Re/Mo arányt a képződési körülmények -- főként a képződési hőmérséklet -- összefüggésében. Megállapították, hogy a képződési hőmérséklet csökkenésével a Re/Mo arány 1:10⁶-ról 2:1-re változhat. A legutóbbi értéket a már említett dzhezkazgani réztartalmú homokkőves telephelyen mérték. A hőmérsékleten kívül az arányt módosító egyéb tényező a pH, a redoxállapot és az ércképző oldat összetétele. A tényezők szerencsés együttese eredményez néhol kivételesen nagy Re-tartalmat főként molibdenitekben. Különösen a réztartalmú telepekben található molibdenitek Re-tartalmát érdemes figyelemmel kísérni és feltétlenül megvizsgálandó a „porfíros” rézérctelepek molibdenitje, mert ezekben rendszerint jelentősen több Re-tartalmat találnak. Az újabb szovjet irodalomban arra is találhatunk utalást, hogy bornitkoncentrátumban 56% Cu-t és 150 g/t Re-t találtak. Kérdés, hogy ebben az esetben a Re a bornitba épült-e be? Lehetséges, hogy itt is a már említett kolloid Re-ásvány volt jelen igen nehezen felismerhető módon, finom eloszlásban és kis mennyiségben.

Néhány pegmatitásványban is találtak kisebb Re-dúsulást, így a cirkon alvit változatában, a kolumbitban, tantalitokban, a ritkaföldfémek ásványai-ban stb.

A Re gazdasági adatai

A réni-umot általában melléktermékként nyerik ki; a molibdenit és más szulfidos ércek pörkölésénél a Re a szálló porban dúsul. A mannsfeldi rézpala feldolgozásánál is előállítottak kevés Re-t.

A réni-um igen értékes tulajdonságokkal rendelkező ritkafém. Széles körű elterjedésének nagy ritkasága és ebből következő magas világpiaci ára emel gátat.

Olvadáspontja 3170 °C, sűrűsége 21. Mechanikai tulajdonságai igen jók, sokszor használható a platinafémek helyettesítésére, pl. jól bevált 2000 °C feletti hőmérsékletek mérésére szolgáló termoelemek anyagaként. Korrozio-állósága igen kiváló, ezért erősen igénybe vett elektromos érintkezések készí-tésénél igen bevált. A vegyipar katalizátorként alkalmazza. Molibdén-
nél, volfrámmal alkotott ötvöze-
te-
i sokkal kedvezőbb mechanikai sajátságúak, mint a tiszta molibdén vagy volfrám. Ennek a tulajdonságának köszönhető, hogy az űrrepülésben is szerkezeti anyagként szerepet kap.

1955-ben a világtermelés 1 tonna volt, ez az érték 1960-ra tízszeresére nőtt. (A termelési adatokban a Szovjetunió termelése nem szerepel.) A Szovjetunió-
ban 100—150 g/t Re-ot tartalmazó molibdenitekből mintegy évi 200 kg Re-ot nyernek ki (1958-as adat). A Re termelése világszerte fokozható lenne, de a legtöbb esetben a molibdénércek feldolgozásánál a réni-umot figyelmen kívül hagyják. Így például a svédországi és norvégiai molibdenitekből, melyeknek Re-tartalma meghaladja a 150 g/t-t, a Re-ot nem nyerik ki.

A világpiaci árak a termék minősége szerint változóak. A réni-umszínpor ára kg-onként kb. 1250 dollár (1959). Lemez vagy huzal formában 1 kg réni-um ára 2—3 ezer dollár.

Ó n

Az ón tipikusan pneumatolitos elem, ritkábban magas hőmérsékletű hidrotermális képződményekben is jelentkezik. A pegmatitképződésnél is csak a késői fázisokban dúsul.

A gránitok óntartalma

Az irodalmi adatok tanúsága szerint a gránitok óntartalma meglehetősen változó. Azokban a gránitokban, melyekben nincs jelentékeny óndúsulás, ott az átlagos óntartalom nem több mint 3—5 g/t, ami nagyjából a klarkértéknek felel meg. Az ún. ónhordozó gránitokban gyakran tízszeres dúsulás is előfordul, vagyis ezek óntartalma a 30 g/t-t is eléri.

OTTEMANN (1940) vizsgálatai során arra a kérdésre keresett feleletet, hogy a gránit melyik ásványa hordozza az ónt. Vizsgálataiból kitűnt, hogy az ón főként — legalább 80%-ban — a biotitokban található. Hasonló eredményre jutott többek között V. L. BARSUKOV és L. I. PAVLENKO (1956) is. A biotitokban a Sn⁴⁺ valószínűleg a Ti⁴⁺-t helyettesíti, erre az ionok hasonló mérete és elektronegativitása is lehetőséget ad.

BARSUKOV (1957) kísérleti úton is meggyőződött arról, hogy a Sn a biotit-rácsba beépült. A biotitokból ui. sem oldással, sem centrifugálással nem sikerült az ónt különválasztani.

21. táblázat

Magma-kristályosodási fázis	Az ásvány neve	Sn-tartalom g/t
Korai kristályosodás	primer magm. szulfidok	50
	magnetit	10
	olivín	4
	piroxén	0,01
Fő-kristályosodás	amfibol	0,2
	bázisos biotitok	7
	savanyú biotitok	250
	anortit	0,25
	oligoklász	5,2
	albit	15
	káliföldpát	0,9
	alkálicsillámok	210
	kvarc	0
	pegmatitos piroxén	18
Maradék-kristályosodás	kontaktmetamorf amfibol	110
	pegmatitos kvarc	40
	turmalin	30
	topáz	7,5
	berill	10
	axinit	200
	epidot	40
	rutil	900

A gránitokban az ön nemcsak az ásványokban fordul elő (izomorf helyettesítés révén), hanem mikroszkópi méretű önálló ásványszemcsékben, kassziteritként is megjelenik. Ezt indokolja, hogy a biotiton kívül a többi kőzetképző ásványban izomorf Sn-helyettesítésre kevés a lehetőség, így az ön önálló ásvány alkotására kényszerül. Megjegyzendő azonban, hogy a gránitokban nehéz eldönteni a kassziterit elsődleges magmás eredetét.

J. JEDWAB (1956) megvizsgálta az ónhordozó gránitok biotitjának óntartalmát és azt átlagosan 250 g/t-nak találta (ez az érték kb. kétszerese a nem ónhordozó gránitok biotitjában található ónkoncentrációnak).

Az ön viselkedését a magmakristályosodás folyamán

többben tanulmányozták. Megállapították, hogy a magmakristályosodás előrehaladtával az Sn egyre inkább 4-értékű alakban, majd komplex anionos alakban is előfordul. Irodalmi adatok alapján H. BORCHERT és J. DYBECK (1959—1960) összeállítást készített a kőzetképző ásványok átlagos Sn-tartalmáról a magmakristályosodás sorrendjében. Összeállításukat kissé lerövidítve a 21. táblázat tartalmazza. Adataiból az ön fokozódó dúsulása a magmakristályosodás folyamán nyilvánvaló.

Az ön önálló ásványai

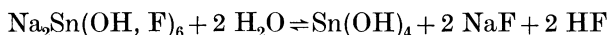
Az ön leggyakoribb és egyben legfontosabb ásványa a *kassziterit* (SnO_2). Gyakran tartalmaz kevés vasat, titánt, tantált és nióbiumot is. Néha erősen mágneses tulajdonságú, ami nincs arányban a vastartalmával (RAMDOHR, 1960). Színének sötétedése ellenben mindig összefügg vastartalmának fokozódásával.

A kassziteritképződés klasszikus elmélete szerint az ön eredetileg SnF_4 -ként vándorol és csak később, vízgőz hatására és alacsonyabb hőmérsékleten alakul át SnO_2 -dá:

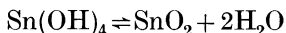


Legutóbb ezzel az elképzeléssel szemben aggályok merültek fel és többféle megfontolás alapján alkálikus jellegű szállító oldatokat kellett feltételezni. Ezt erősítik meg LITTLE (1960) kassziteritekből származó folyadékzárványokon végzett vizsgálatai is.

BARSUKOV (1957) megkísérelte a kétféle elképzelés áthidalását, amennyiben szerinte ónfluorid-szállítás lúgos közegben is lehetséges a következő kémiai egyenletek alapján:



A $\text{Sn}(\text{OH})_4$ vízleadással SnO_2 -dá alakul:



A felszabaduló fluor-hidrogén elbonthatja a földpátokat és fluorit képződhet. Az ón és a fluor közötti korreláció egyébként már régen ismeretes.

A kassziterit képződési körülményeinek tisztázása céljából többen foglalkoztak az ónkőtelepek ásványparagenezisével, továbbá a kassziteritek kísérő nyomelemeivel. A kassziterit mellett rendszerint a következő társásványok találhatók: pneumatolitos ónérctelepek esetén kvarc, turmalin, topáz, fluorit, apatit, berill, Li-csillámok. A pegmatitos telepeknél hasonló ásványasszociációk fordulnak elő. Mindkét teleptípusnál előfordul volframit és molibdenit is, bár utóbbi inkább a hidrotermális szulfidos telepekben gyakori. Egyes megfigyelések arra is utalnak, hogy ahol a volframit mennyisége megnő, ott a kassziterit-tartalom csökken.

A kassziteritek nyomelemvizsgálatával — többek között — BORISZENKO (1959) és újabban STUMPF (1963) foglalkozott. BORISZENKO főleg a szkandium- és nióbium-helyettesítéseket tanulmányozta. Megfigyelései szerint a Sc-tartalmú kassziteritekben a Nb is mindig megtalálható. A szerző szerint ez a két nyomelem a kassziteritrácsba az ón helyére az alábbi kettős helyettesítés révén léphet:



STUMPF adatai nem támasztják alá a Sc és Nb korrelációját, inkább azt a véleményt valószínűsítik, hogy a beépülő nyomelemek mennyisége az ásványképződési hőmérséklettől függ.

A hidrotermális szulfidos érctelepekben a kétértékű *Sn szulfidjai* fordulhatnak elő: *sztannin* ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), *teallit* (SnPbS_2) és *herzenbergit* (SnS). A szulfidos ónásványok jelentősége messze elmarad a kassziterit mögött.

Fontosabb óntelepek

Az óntelepek általában gránittal vagy más savanyú kőzettel állnak szoros összefüggésben. A világ ónérctelepeit C. L. SAINSBURY (1969) hat típusba sorolta: 1. pegmatitos telepek, 2. pneumatolitos—hidrotermális telepek, 3. szubvulkáni arany—ezüst—óntelepek, 4. szórt telepek, 5. kontaktmetamorf telepek, 6. fumarolatelepek.

1. *Pegmatitos telepek.* Az óntartalmú gránitpegmatitokban kassziterit, mellette néhány ritkább, értékes ásvány, így kolumbit—tantalit, berill vagy spodumen szokott előfordulni. A legjelentékenyebb pegmatitos óntelep Kongóban ismeretes. A telep becsült ónkészlete a feltételezett világkészletnek kb. 1.5%-a.

2. *Pneumatolitos—hidrotermális telepek.* A világ ónkészletének jelentékeny hányadát ezek a telepek képezik. Az ón dúsulása greizenesedéssel áll kapcsolatban. Ebbe a teleptípusba tartozik a *cornwalli* (Anglia) klasszikus ónlelőhely,

melynek bányászata sok évszázados hagyománnyal dicsekedhet. Ez a telep még az utóbbi években is produktív, de jelentősége csökkenő irányzatú. A telep devonkori, turmalinos, porfiros kétsillámú gránithoz kapcsolódó, pneumatolitos típusú előfordulás. Ebbe a teleptípusba tartozik a ma már alárendeltebb jelentőségű cseh—szász-érchegységi hidrotermális telep, melyben a sztannin volframittal és szfalerittel együtt jelenik meg.

3. *Szubvulkáni arany—ezüst—öntelepek.* Ezt a teleptípust képviseli a bolíviai igen gazdag telep ásványegyüttese, amelynek értékét növeli, hogy az Sn mellett az ezüst is kinyerésre érdemes mennyiségben van jelen. A bolíviai ónércbányászat századunk elején indult meg és 1964-ig csaknem kétmillió tonna ónt termeltek.

4. *Szórt telepek.* Ezekben a telepekben a kassziterit kiterjedten szóródik elváltozott gránitban, különösen a határzónákban. Bár a szórt telepek általában kitermelésre nem alkalmasak, másodlagos dúsulásuk — különösen torlatos telep formájában — gazdag lelőhelyeket eredményez. Ide tartoznak a DK-ázsiai telepek, különösen Thaiföld, mely jelenleg a világtermelésben a negyedik helyet foglalja el. Mivel a készletek nagyok, a kinyerési költségek pedig alacsonyak, a jövő Sn-termelésben jelentős szerep vár erre az országra. Még nagyobb jelentőségű Malaysia alluviális ónelőfordulása, mely a világtermelésnek körülbelül 1/3-át adja. Az alluvium 1 m³-e átlagosan kb. 200 g ónt tartalmaz (vagyis mintegy 100 g/t-t). Az alluviális telepekből az ón kinyerése igen gazdaságos, mert egyrészt felszín közeliek, másrészt feldolgozásuknál 90%-os kihozatal is elérhető. Nigériában és Indonéziában is főként alluviális telepekből történik az ón kinyerése.

5. *Kontaktmetamorf telepek.* Az utolsó évtizedben az óntermelésben Kína igen jelentős helyre került, mert 1964-es adatok szerint a világtermelés 15%-át szolgáltatja. A Kínában található óntelepek nagy része ebbe a teleptípusba sorolható, a többi a pneumatolitos telepek közé. A kontakt telepek gránit és mészkő érintkezésén fejlődtek ki.

6. *Fumarolatelepek.* Ezt a kifejezést F. AHLFELD (1958) alkalmazta terciér lávákban található szórt telepek megjelölésére. Mexikóban és Argentínában az ilyen típusú telepekből képződött torlatos telepek gazdaságos kinyerésre alkalmasak.

Az ónelőfordulások felkutatásának módszerei

Mivel az ón dúsulása általában gránitmagmatizmushoz kapcsolódik, óntelepek kutatásakor az „ónhordozó” gránitokat és azok lehordási területét kell vizsgálni. Elsősorban az ónhordozó gránitok közettani és geokémiai jellegét igyekeztek megállapítani. E gránitokat a viszonylag nagy Si- és K-tartalom, valamint kicsiny Ca-tartalom jellemzi. Gyakran található bennük monacit is. Az említett jellegcsek nem tekinthetők kizárólagos ismertetőjegyeknek, vagyis az extrém savanyú gránitok nem okvetlenül ónhordozók, ugyanakkor azonban az amfibolos vagy piroxénos gránitok, továbbá a granodioritok általában nem mutatnak említésre érdemes óndúsulást.

A Sn-hordozó gránitok további közettani jellemzői: biotitos vagy kétsillámú savanyú alkáligránitok, gyakran pneumatolitos hatásra muszkovitosodott, greizenesedett, turmalinosodott formában. Természetesen e kedvező

petrográfiai jellegek még nem biztosítékot, csak lehetőséget adnak az ön jelenlétére.

Az ónhordozó gránitok felismerésére a geokémiai vizsgálat már valamivel biztosabb támpontokat szolgáltat. A legbiztosabb geokémiai utalást a biotitok megnövekedett óntartalma adja. Általános megfigyelés az, hogy az ónhordozó gránitok biotitjában legalább háromszor, de néha ötször, esetleg tízszer annyi a Sn, mint a steril gránitokban. Más nyomelemek — Li, Be, W, U, ritkaföldfémek — felszaporodása is szolgálhat geokémiai indikátorul.

M. KRAFT (1962) azt vizsgálta, hogy a greizenesedés folyamata alatt a mellékkőzetbe migráló Sn- és W-nyomok mennyiben használhatók az ónércesedés felkutatására. Megállapította, hogy a pneumatolitos (és részben hidrotermális) állapotban könnyen illó elemek, vagyis a Sn, B, F, As, Sr és a W a greizenesedési folyamat során a megfelelő porozitású mellékkőzetben mintegy 100 m-es kiterjedésű primer diszperziós udvart képezhetnek. Ezek felkutatása tehát a prospekció hasznos támasza.

OZEROV (1937) az általa stannometriának nevezett prospekciós eljárásnál 0,05% Sn-tartalmat már kifejezetten pozitív önindikációnak minősített.

Az önprospekciónál a közettani és geokémiai jellegeken kívül a gránit-masszívum szerkezete, kora, a kontakt kőzet jellege is figyelembe veendő. (A variszkuszi gránitok között gyakori az ónhordozó típus.)

Tekintettel az ónkutatás növekvő fontosságára, a prospekciós eljárásokat az utóbbi években erősen továbbfejlesztették és a módszerek rendszerezésével hatékonyabbá tették. A módszerfejlesztő és rendszerező munkák közül S. F. LUGOV (1967) és G. TISCHENDORF (1969) által javasolt eljárások emelhetők ki. TISCHENDORF rámutatott arra, hogy az ónkutatás nem mechanikusan végezhető geokémiai prospekció, hanem igen nagy szellemi munkát igénylő feladat. Szerinte a kutatásnak három fő fázisát kell megkülönböztetni: *a)* Regionális tényezők vizsgálata, melynek célja az ércesedés előfeltételeinek, lehetőségének megállapítása nagyobb kiterjedésű területen. *b)* Lokális tényezők vizsgálata. Ezek a tényezők okozzák a helyi érc kiválást (metallogenetikai tényezők). *c)* Ércindikátorok kutatása, vagyis mindazoknak a földtani, geokémiai (esetleg geofizikai) tényezőknek a megfigyelése, melyek az ércesedés kísérő jelenségeinek, illetve következményeinek tekinthetők.

A három tényező rendszeres és következetes vizsgálata vezethet a legeredményesebben új Sn-lelőhely felkutatásához.

Az ön gazdasági adatai

Az ön bányászatának története a régmúlt időkbe nyúlik vissza. A bronz, melyben az ön az egyik ötvöző, már az őskorban igen jelentős fémanyag volt. Az ön iránt megnyilvánuló kereslet az idők folyamán erősen változott; ezt árának ingadozása is követte. 1953-ban nemzetközi egyezmény született az ön termelésének szabályozására s ez árának bizonyos mértékű stabilizálásához vezetett.

Az ön legfőbb fogyasztója ma a konzervipar, ahol a „fehér bádóg”, vagyis az olvasztott ónba mártott vashádóg a konzervdobozok korrózióálló anyaga.

Használják az ónt mint forrasztófémet, továbbá az autóiparban is alkalmazzzák, bár nem nagy mennyiségben. A csapágyfémek mindmáig nélkülözhetetlen ötvözőanyaga. Napjainkban is használják bronztárgyak előállításánál.

Az eladásra kerülő önkonzentrátumok tisztaságát elég szigorú követelmények biztosítják. Ártalmas az As-, Sb-, Bi-, Pb-, Cu-szennyezés. A követelmény szerint a szennyezések összes mennyisége a koncentrátumban általában nem lépheti túl a 0,5%-ot és csak kivételes esetekben engedhető meg 1% szennyezés. Bizonyos tisztasági fokon alul a koncentrátum árát arányosan csökkentik.

A világtermelés 1964-ben kb. 200 ezer tonna volt, a termelés azóta csak lassan emelkedő irányzatú. A fő termelő Malaysia, mely több mint évi 50 000 t-t termel, ezenkívül Indonézia, Bolívia, Kína és a Szovjetunió termelése jelentős.

Volfrám

Típusosan granitofil jellegű elem, főként az igen savanyú káligránitokban dúsul. Telepszerű dúsulásai pneumatolitos és hidrotermális hatásokra keletkeztek. Gyakori kísérője az ónérctelepeknek.

P. G. JEFFREY (1959) a volfrám eloszlását a különböző kőzettípusokban és a kőzetképző ásványokban is megvizsgálta. A szerző vizsgálatai szerint egy Ugandából származó gránitminta ásványaiban a W a 22. táblázaton feltüntetett arányban oszlik meg. A táblázat adataiból látható, hogy a volfrám mennyisége a kvarcban és földpátokban elenyésző, a Si-ot a szilikátrácsban nem helyettesíti. Főleg a magnetitben, az ilmenitben és biotitban dúsul.

A W fontosabb ásványai

A volfrám a természetben primer módon csak volframát (WO_4^{2-}) alakban fordul elő. A természetes volframátoknak két főcsoportja van: a monoklin *volframit*-csoport és a tetragonális *scheelit*-csoport.

A volframit-csoport vas- és mangánvolframát izomorf elegysorozata. A sorozat két szélső tagja a *ferberit* (FeWO_4), melyben maximálisan 20% MnWO_4 található, és a *hübnerit* (MnWO_4) legfeljebb 20% FeWO_4 -tartalommal. A közbülső tagokat gyűjtőnéven volframitoknak nevezzük, összetételük 20–80% MnWO_4 és 20–80% FeWO_4 között változhat. A közbülső tagok főként pneumatolitos eredetűek, a sorozat szélső tisztább tagjai inkább hidro-

22. táblázat

A P. G. JEFFREY által vizsgált gránitminta ásványainak W-tartalma

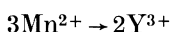
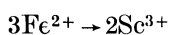
	Az ásvány		A gránitra átszámított W-tartalom (ppm)
	mennyisége (%)	W-tartalma (ppm)	
Kvarc + földpát	95	0,2	0,2
Magnetit	3	21,9	0,7
Ilmenit	1	24,0	0,2
Cirkon + biotit + gránit + nehéz- ásványok	1	17,5	0,2
Összesen:			1,3

termális hatásra jönnek létre. A ferberitet a volframittól mikroszkóp alatt is nehéz megkülönböztetni, a hübnert felismerése viszont könnyebb.

A hübnert:ferberit arány többek megfigyelése szerint a volframit keletkezési hőmérsékletének fontos mérőszáma. O. OELSNER (1961) a hübnert:ferberit arány (h/f) alapján a következő képződési tartományok elhatárolását javasolta:

$h/f > 0,8$	pegmatitos	} eredetű volframitok
$h/f \text{ } 0,8-0,1 \text{ között}$	pneumatolitos	
$h/f < 0,1$	hidrotermális	

A különböző genetikájú volframitok nyomelemtársulására vonatkozóan is vannak adataink. Jelentős a pegmatitos volframitok Nb- és Ta-tartalma. I. G. GANEEV és N. P. SECHINA (1962) tanulmányozta a Sc és Y izomorf helyettesítésének módját a volframitokban. Valószínűnek tartják, hogy e helyettesítések a következőképpen jönnek létre:



Feltételezésüket az ionsugarak hasonlósága indokolja:

$$r_{(\text{Fe}^{2+})} = 0,83 \text{ \AA}$$

$$r_{(\text{Sc}^{3+})} = 0,83 \text{ \AA}$$

$$r_{(\text{Mn}^{2+})} = 0,91 \text{ \AA}$$

$$r_{(\text{Y}^{3+})} = 1,06 \text{ \AA}$$

A tapasztalat a fenti elképzelést alátámasztja, mert a Sc-tartalom a volframitok Fe^{2+} -tartalmával párhuzamosan növekszik, az Y-tartalom viszont csökken (22. ábra).

A scheelit-csoportba tartozik a *scheelit*, a *stolzit*, a *chillagit* és a *kuproscheelit*.

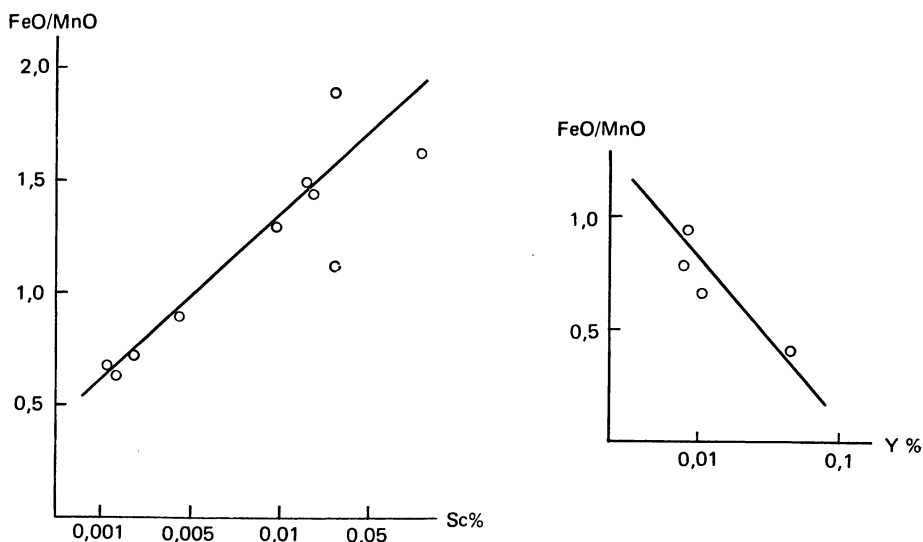
A *scheelit* (CaWO_4) primer módon szkarnképződményekben, szekunder módon volframitlepek hidrotermális elbontásakor keletkezik. Régebben a volfrám kinyerése főként csak volframitlepekből történt, újabban a scheelites telepek jelentősége megnőtt. Utóbbiak ma csaknem ugyanannyi volfrámot szolgáltatnak a világpiacnak, mint az előbbiek.

A scheelit gyakran jelentős Mo-tartalmú; a változó mennyiségű molibdén izomorf helyettesítőként épül a rácsba és keveréksorozatot hoz létre. A sorozat Mo-ben legdúsabb tagja a *powellit* (CaMoO_4), ahol a volframátgyök szerepét teljes mértékben a molibdátgyök veszi át.

A *stolzit* a PbWO_4 tetragonális módosulata, a monoklin módosulatot *raszpit*-nak nevezik. Stolzit többek között Zinnwaldban és Bleibergben fordul elő.

A *chillagit*: $\text{Pb}(\text{WMo})\text{O}_4$ lényegében a stolzit és wulfenit elegykristálya.

A *kuproscheelit*: $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{WO}_4$ szintén egy keveréksorozatnak általános tagja. A rézben legdúsabb tagokat *kuprotungsztit* néven említik.



22. ábra. Sc- és Y-tartalom változása a volfrámitok Fe^{2+} -tartalmának függvényében
GANEEV és SECHINA (1962) nyomán

Vizsgálataink során a Velencei-hegységben pneumatolitos képződményekben említésre érdemes W-nyomokat találtunk (BÖJTÖSNÉ, 1966). Az ásványtani vizsgálatok szerint a volfrámot tartalmazó kőzetminták egy részében scheelit, másik részében volframit található. A scheelitet kilúgozott kvarcérben és kvarceres palában, a volframitot turmalinosodott, muszkovitosodott agyagpalából mutattuk ki. Úgy tűnik tehát, hogy a pneumatolitosan keletkezett elsődleges volfrámércesedés ásványanyaga — későbbi hidrotermális hatásokra — legalább is részben scheelitté alakult.

Fontosabb W-telepek

A volfrám gazdaságos kinyerése csaknem egy évszázados múltra tekint vissza. 1913 óta Kína a legfontosabb volfrámtermelő ország. Mellette az Egyesült Államok, a Szovjetunió, Brazília, Bolívia, Portugália, Malaysia és Ausztrália termel jelentékenyebb mennyiségű W-t.

Kína legfontosabb W-telepei Kiangsi tartományban vannak, genetikailag a nanlingi mezozóos gránitbatolithoz kapcsolódnak. A volframittartalmú kvarctelések vagy a gránitban vagy a batolithot környező üledékes kőzetben található. A gránitot intenzív pneumatolitos hatás érte, ezt igazolja turmalin-, fluorit-, lítiumcsillám-tartalma. A turmalin gyakran az agyagos kontaktkőzetben is megtalálható. A gránitintrúzió egyes részei ortogneisszé alakultak.

A telep WO_3 -tartalma átlagosan 0,5–3,5% között változik. A FeO/MnO arány a telep különböző részein a genetikai körülményektől függően meglehetősen változó. A volframitot kvarctelésekben gyakran a scheelit is, de mennyisége nem jelentős. A volframitot kassziterit, zinnwaldit, lepidolit, fluorit, berill, molibdenit, pirit, bizmutinit, egyes helyeken kalkopirit, szfalerit, galenit kíséri.

Képződés		Telepkifejlődés	Példa
hőmérséklete (°C)	módja		
Felszíni 50 – 200	epitermális	eluvialis kvarctelérés	Atolia, California Nevada, Colorado (hübnerites telepek)
200 – 300 300 – 500	mezotermális hipotermális	kvarctelérés kvarctelérés	Colorado, Kiangsi (Kína) Kiangsi (Kína), Bolívia, Por- tugália, Ausztrália, Malay- sia, Burma
100 – 800 575 – 1000	pirometaszo- matikus ortotektikus	kontaktmetamorf pegmatitos és szegregáció	California, Utah (scheelites telepek) Burma, Kína

Az Egyesült Államok volfrámtelepei a Sziklás-hegységtől a Csendes-óceánig terjedő területen találhatók; legfontosabbak a Nevada és Kalifornia állambeliek, valamint az Észak-Karolinában fekvő telepek.

A W előfordulása itt gránit és mészkő határán kontaktmetamorf scheelitlepekhez, illetve kvarctelésekhez kötött. Ahol a W-tartalmú kvarctelér karbonátos kőzetet tör át, ott a volfrámot a scheelit tartalmazza, ahol a kvarctelér grániton hatol keresztül, ott hübneritként jelentkezik, rendszerint fluorittal társulva. Nevadában alárendeltebb mennyiségben pegmatitos volfrámérctelep is előfordul; ezekben a scheelit berillel és fluorittal együtt található.

A Szovjetunió volfrámtelepei az ország északkeleti részén vannak. A területen pegmatitos, greizenes, kvarctelérés és szkarnos teleptípusok egyaránt előfordulnak, ezekben mind a volfrámit, mind a scheelit gyakori.

Bolívia volfrámérctelepei az ónérctelepekkel függnek össze. Az érctelepet metamorf kvarcit zárja magába a gránitbenyomulás kontakt zónájában. A W többnyire volfrámit alakban jelenik meg, de néhol a scheelit is megtalálható.

A braziliai scheelitlepeket 1942-ben találták meg és azóta jelentős mennyiségű volfrámot nyertek ki belőlük. Az utóbbi évek adatai a termelés csökkenésére utalnak.

A legfontosabb volfrámtelepek genetikai beosztását K. C. LI és WANG (1955) nyomán a 23. táblázatban adjuk.

Említést érdemel néhány európai, általában kisebb jelentőségű volfrámtelep is, ilyen például a portugáliai előfordulás. Itt a volfrámit gránit, gneisz és kambriumi pala kvarcteléréiben található. Kísérő ásványai: kassziterit, pirit, kalkopirit és szfalerit. A portugáliai telepek átlagos WO_3 -tartalma 1,0–1,5%. A Német Demokratikus Köztársaság területén az Érchegység óntelepeiből a volfrámot, mint az ónérc kísérőjét, 1931 óta kinyerik. A bergeni gránitmasszívum exokontaktjában 1962-ben talált szkarnos, scheelites telepet szintén népgazdasági jelentőségűnek tekintik. A csehszlovákiai Příbramban a W-ot scheelit tartalmazza, mely apatittal, kassziterittel és uránércel együtt fordul elő. Az NDK és Csehszlovákia a volfrám világtermelésében nem foglal el jelentős helyet.

A W-dúsulás kutatási módszerei

A nevezetesebb volfrántelemek, mint már említettük, többnyire az extrém savanyú (ónhordozó) káligránitokkal állnak kapcsolatban. Amit az önprospekció kapcsán megjegyeztünk, ebben az esetben is hasznosítható.

A volfrám analitikai meghatározása színképelemző módszerrel viszonylag kis érzékenységgű, ez gyors felkutatását némiképpen nehezíti. A scheelit felismerésére azonban van alkalmas terepi kutatómódszer, mely sok esetben eredményesen használható. E módszer a scheelit fluoreszcenciáján alapszik. 200—300 millimikron hullámhosszúságú ultraibolya fény hatására ui. a scheelit erőteljes világoskék színben fluoreszkál. Ha a scheelit Mo-t is tartalmaz, akkor fluoreszcenciaszíne világossárgára, esetleg fehèresre változik. Molibdén-dús scheelit esetén a fluoreszcencia erőssége lényegesen csökken. A hálózati feszültségtől függetlenül, terepen hordozható ultraibolya lámpával a scheelit felismerését megkönnyíthetjük.

A W gazdasági adatai

A volfrámot főként a különleges acélok gyártásánál használják. Az ipar a volfrámtartalmú acélötvözetek különböző változatait alkalmazza, ezekben a W mennyisége tág határok között változik. Más fémekkel képezett ötvözetek (Ni—W, Co—Cr—W, W—Co ötvözetek) különböző iparágakban nyernek alkalmazást. A volfrám karbidja vágószerszámok, a bányászatban használatos fúrószerszámok készítésére igen használatos. A tiszta fémvolfrám elektromos izzólámpák, elektromos kontaktusok előállítására igen magas olvadáspontja (3400 °C) következtében előnyösen alkalmazható. Vegyületeit üveg és kerámiai színezékként használják. Alkalmazást nyer a tv-képcsövek előállításánál, továbbá röntgenernyők gyártásánál is.

A világtermelés 1966-ban fém W-ra számolva kb. 37 000 tonna volt, a növekvő kereslet a termelés növekedését serkenti.

Az évi össztermelés 1/3-át Kína szolgáltatja, a további fő szállítók: Egyesült Államok, Korea, Szovjetunió, Portugália, Bolívia, Brazília.

A volfrám világpiaci ára nagymértékben függ a termék tisztaságától. A 99,98%-os termék ára 1966-os adatok szerint kilogrammonként 38 dollár.

Ritka földfémek és szkandium

Az idők folyamán többször változott és még ma sem teljesen egyértelmű a felfogás arra vonatkozóan, hogy mely elemeket kell e gyűjtőfogalomba sorolni. Hosszú évtizedeken át leginkább az vált megszokottá, hogy e csoportba a lantánt és a lantanidákat (vagyis az 57-től 71-ig terjedő rendszámú elemeket), továbbá a 21-es rendszámú Sc-t és a 39-es rendszámú itriumot sorolják. E két utóbbi elem bevonását az indokolja, hogy helyük a periódusos rendszerben a III. oszlopban, közvetlenül a lantanidák fölött van, így velük nagyfokú kémiai rokonságot mutatnak. Geokémiailag a szkandium azonban kissé eltérő jellegű, ezért ezt az elemet a csoporttal egyidejűleg ugyan, de mégis attól elkülönítve tárgyaljuk.

Tulajdonképpen maga a „ritkaföldfém” elnevezés is kissé elévült, mert a

földkéregbeli gyakoriságok pontosabb ismeretében ma már tudjuk, hogy e „ritka” fémek egyike-másika gyakoribb, mint például a Be, As, Mo, Sb, Pb stb.

A továbbiak során a La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y elemekkel, továbbá a Sc-mal foglalkozunk. A felsorolt elemek közül a Ce, Nd, La és az Y a leggyakoribb.

A Sc a bázisos kőzetekben általában gyakoribb, mint a savanyúakban, tehát a gránitokhoz kötött dúsulása nem igazolható. J. C. NORMAN és L. A. HASKIN (1968) számszerű adatokkal is alátámasztotta az előbbi megállapítást, mert vizsgálataik szerint a bazaltokban és a gabbrókban a legnagyobb a Sc-tartalom (30–40 g/t) és a nefelinszenitekben a legkisebb (~1 g/t). Mégis, a Sc-mal is itt kell foglalkoznunk, mert fontosabb (ipari) dúsulásait az ón- és volfrámércsekben, a niobátokban találjuk és egyetlen önálló ásványa, a thortveitit is főként gránitpegmatitokban fordul elő (Norvégia).

A ritkaföldfémek geokémiai rokonságát az indokolja, hogy külső elektronhéjuk elektronszáma egyforma (mivel a rendszám növekedésével kapcsolatos feltöltődés a belsőbb elektronpályákon következik be).

A ritkaföldfémek sohasem fordulnak elő elkülönülten az ásványokban, hanem vagy az egész ritkaföldfém-csoport elemei, vagy annak egyes alcsoportjaiba tartozó elemek jelennek meg együttesen. Így például az *ortit* (a ritkaföldfémek fontos szilikátásványa) főként a La-tól a Nd-ig terjedő, alacsonyabb rendszámú elemeket tartalmazza (a többit csak járulékos elemként), míg a másik szilikátásványban, a *gadolinit*-ban főleg a magasabb rendszámú ritkaföldfémek fordulnak elő. A foszfátásványok esetében is hasonló a helyzet: a *monacit* az alacsonyabb rendszámú, a *xenotim* pedig a magasabb rendszámú ritkaföldfémeket tartalmazza. A ritkaföldfémeknek ez a természetes elkülönülése már 150 év előtt arra készítette BERZELIUS-t, hogy a ritkaföldfém-alcsoportok megkülönböztetését javasolja. Ennek során elkülönítették a *cériumföldek* csoportját és az *ittriumföldek* csoportját. A cériumföldek közé tartoznak a La-tól a Sm-ig terjedő elemek, az ittriumföldek közé pedig a Gd-tól a Lu-ig terjedően a lantanidák, továbbá az ittrium és a szkandium. Az Eu-nak meglehetősen különálló jellege van, mivel ez az egyetlen ritkaföldfém, mely két vegyértékű alakban is előfordul. A többi rendszerint háromértékű, a Ce, a Pr, a Tb négyértékű is lehet.

A két főcsoporton belül az ittriumföldeket még további három alcsoportra osztották:

„terbin-földek”: Gd, Tb,
„erbin-földek”: Dy, Ho, Er, Tm,
„ytterbin-földek”: Yb, Lu.

A ritkaföldfémek két főcsoportjának elkülönülése főként kristálykémiai okokra vezethető vissza. Elsősorban ionsugaraikban van különbség bár nem nagymértékű. A cériumföldek esetében az ionsugarak (1,1–1,2 Å között) csak kismérvű változást mutatnak. Az ittriumföldek közé tartozó elemek ionsugara általában 1,0 Å körüli, vagy annál valamivel kisebb.

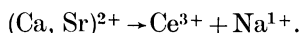
A másik kristálykémiai tulajdonság, mely az elkülönülést indokolja, a koordinációs szám eltérése. A cériumföldek esetén a koordinációs szám nagy (10, 11, 12); az ittriumföldeknél ez kisebb (6-tól 9-ig). Ezek a kristálykémiai tulajdonságok befolyásolják az önálló ásványok képződését és az idegen ásványokban való izomorf helyettesítést is.

A ritkaföldfémek előfordulása a gránitokban

A ritkaföldfémek eloszlására vonatkozó geokémiai adatok száma — módszertani nehézségek miatt — nem éri el az eddig tárgyalt elemekre vonatkozó adatmennyiséget. Csak az utóbbi évtizedben elterjedt aktivációs elemzések és a nagy érzékenységű tömegspektrometriás vizsgálatok általánosabb elterjedésétől várható az elmaradás végleges felszámolása. Jelenleg következtetéseinket mindig csak szórványos vizsgálatokra alapíthatjuk.

A ritkaföldfémek vagy önálló ásványaikban fordulnak elő, vagy helyettesítés formájában idegen ásványba épülnek be. Tekintsük át először a lehetséges helyettesítéseket.

A Ca-t és a Sr-ot gyakran helyettesítik ritkaföldfémek. A megegyező ionsugarú, három vegyértékű ritkaföldfémek kétértékű elemek helyére lépnek. E helyettesítés a *Goldschmidt*-féle „elembefogás” esetének felel meg. Újabban az ilyen típusú helyettesítéseket kettős helyettesítéssel magyarázzák, jelen esetben például ilyen módon:



E feltételezést alátámasztja, hogy a szükséges Na-mennyiség ezekben az ásványokban megtalálható. A Ca-nak ritkaföldfémekkel való helyettesítésére közismert példa az ittrium belépése a fluoritba, ezáltal ittrofluorit: $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_2$ áll elő. Nagymennyiségű Y esetén ezt az ásványt önálló ritkafémásványnak tekinthetjük.

A Ca-ot más fontos ásványaiban (kalcit, apatit) is gyakran helyettesítik ritkaföldfémek. Üledékes folyamatok során a ritkaföldfémek a karbonátos üledékekben dúsulnak.

A korai magmás kristályosodás első fontos ásványa az apatit, mely említésre érdemes mennyiségben tartalmaz ritkaföldfémeket. Különösen a fluorapatitok ritkaföldfém-tartalmáról emlékszik meg gyakran az irodalom. *FERSZMAN* (1927) egy általa vizsgált világoszöld apatitmintában például 0,73% Ce_2O_3 -tartalmat talált.

A ritkaföldfémek más elemeket is rendszeresen helyettesítenek.

Az *uránérc*ek ritkaföldfém-tartalma közismerten gyakori, nemegyszer eléri a 10%-ot is. Itt az ittriumcsoportba tartozó fémek gyakoribbak, mint a cérium-földek. A *volfrám*átokban is előfordulnak ritkaföldfémek, különösen a szkandium. A *molibdát*ok ellenben még nyomokban is csak ritkán tartalmaznak ritkaföldfémeket.

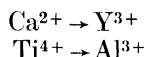
A *cirkónium* ásványaiban szintén gyakran találunk Sc-ot és lantanidákat. Különösen az elváltozott cirkonásványokban, például az alvitban és cirtolitban ez néha eléri a 10%-ot is.

Az U-ot és Th-ot, továbbá a Zr-ot mind oxid-, mind szilikátásványaikban a ritkaföldfémek a kevésbé gyakori 4 vegyértékű alakjukban helyettesítik, ui. ionsugaraik ebben az alakban egyeznek meg.

A *titanát*okban, a tantalit- és niobitásványokban, a *piroklores*csoport ásványaiban szintén gyakoriak a ritkaföldfém-nyomok, főként az ittriumcsoport tagjai.

A *titanit*ban (szfén): CaTiSiO_5 , ha ritkaföldfémek lépnek a Ca helyére, a vegyértékkülönbség kiegyenlítődésképpen szintén kettős helyettesítést kell

feltételeznünk:



Ily módon tehát egy izomorf keveréksor keletkezik, melynek két szélső tagja a CaTiSiO_5 és az YAlSiO_5 . A keveréksorozat ittriumban dús tagjait *ittrotitanit*nak nevezik.

A *perovszkit*csoportban is gyakori a ritkaföldfém-helyettesítés. A perovszkitből CaTiO_3 -összetételű szélső tagból a Ca izomorf helyettesítésével több, ritkaföldfémekben viszonylag gazdag ásványfajta vezethető le. Legfontosabb ezek közül a *loparit*: $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_5$. Ezt az ásványt a Kola-félsziget nefelinszenitjében találták meg (Ce_2O_3 -tartalma kb. 33%).

A *szamarszkit* vas—ittrium—urán—pironiobát, a kalcium—szamarszkit pedig ugyanennek Ca-ban gazdagabb változata. A ritkaföldfémek felhasználásának történetében a szamarszkit jelentős szerepet tölt be, mert az ittriumföldök kinyerése elsősorban az USA gránitpegmatitjából származó szamarszkitből történik.

Az *ittrotantalit* a $(\text{Ca}, \text{Fe})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$ és az $\text{Y}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7$ szerkezetek elegykristályának fogható fel. Svédországi és norvégiai gránitpegmatitokban fordul elő, rendszerint monacitokkal együtt.

A *fergusonit*: $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ gránitban és gránitpegmatitban fordul elő. Egyes elemzési adatok szerint az ásvány Y_2O_3 -tartalma elérheti a 40%-ot is.

A ritkaföldfémek önálló ásványai

GOLDSCHMIDT nyomán a kutatók a ritkaföldfém-ásványokat két nagy csoportra osztják:

a) *Komplex ásványok*, ezeken a ritkaföldfémek egész sorozata előfordul anélkül, hogy bennük akár a cériumföldök, akár az ittriumföldök uralkodó szerephez jutnának. Ide tartozik például a gadolinit, a ritkaföldfém-tartalmú fluoritok stb.

b) *Szelektív ásványok*, melyekben vagy a cériumcsoport, vagy az ittriumcsoport elemei uralkodnak. E. J. SZEMENOV és R. L. BARINSZKIJ (1958) a szelektív ásványokat az uralkodó ritkaföldfémek alapján további alcsoportokra osztotta: cérium, neodimium, gadolinium, diszprozium és itterbium alcsoportra.

Az áttekinthetőség kedvéért azonban célszerűbb a ritkaföldfémek ásványait a kémiai összetétel alapján csoportosítva tárgyalni: fluoridok, karbonátok, foszfátok, szilikátok; végül külön a szkandiumásványokat.

F l u o r i d o k . Ebbe a csoportba három, gyakorlati szempontból nem nagyon jelentős ásványegyüttes tartozik:

1. A *tisonit* vagy ceri-fluorid (CeF_3), illetve ennek egy víztartalmú változata, a *fluocerit* [$\text{Ce}(\text{OH})\text{F}_2$] vagy cérium-oxi-fluorid.

2. Az *ittrofluorit* (CaF_2YF_3), a kalcium-fluorid és az ittrium-fluorid elegykristály (a két komponens aránya a természetben rendszerint 20:3). A szerzők egy része ezt az elegykristályt inkább olyan fluoritnak tekintik, amelyben a Ca-ionok egy részét ittrium-csoportbeli ritkaföldfém-ionok helyettesítik. Az ittrofluoritnak jelentékenyebb Ce-tartalmú változata az *ittrocerit*.

3. A *ritkaföldfém-fluor-karbonátok*, pl. a *bastnäsit*: $(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$, mely főleg cériumföldeket tartalmaz és a *parizit*, melyben két molekula bastnäsithez egy molekula kalcium-karbonát tartozik: $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$.

K a r b o n á t o k . A *lantanit*: $(\text{Ce})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, a cériumföldök víztartalmú karbonátja. (Az ásvány elnevezése abból az időből származik, amikor a ritkaföldfémek különválasztásában még kevés eredményt értek el, így az a téves felfogás terjedt el, hogy ebben az ásványban a lantán az uralkodó ritkaföldfém.) Az *ancilit* a cériumföldök karbonátja jelentékeny stroncium-tartalommal.

F o s z f á t o k . A *monacit*: CePO_4 (cériumfoszfát), a ritkaföldfémek legelterjedtebb és gyakorlati szempontból is legjelentősebb ásványa. Változó, de sokszor jelentékeny mennyiségben tartalmaz Th-ot is. A négy vegyértékű Th helyettesíti a háromértékű cériumföldeket, a feltételezések szerint kettős helyettesítéssel:



A monacit a szelektív ritkaföldfém-ásványok közé tartozik, mert uralkodóan csak cériumföldeket tartalmaz, ittriumföld-tartalma rendszerint jelentéktelen.

A monacit járulékos ásványként gránitokban, szienitekben, nefelinszienitekben, dioritokban, igen gyakran pegmatitokban, néha metamorf kőzetekben (gneisz) fordul elő. Klasszikus lelőhelye a dél-norvégiai gránitpegmatit.

Gyakorlati szempontból a másodlagos (torlatos) telepekben való monacit-előfordulás sokkal fontosabb a primer előfordulásoknál.

E. W. HEINRICH és *munkatársai* (1960) a pegmatitos monacitok ritkaföldfém-tartalma és a földtani, genetikai adatok közti korrelációt keresték. Eredményeik röviden így összegezhetők:

- Általános tapasztalat szerint a monacitokban több Nd van, mint La. A Nd/La viszonyszám alkalmas a ritkaföldfém-eloszlás területi jellemzésére.
- Három megvizsgált monacitmintában a Sn-tartalom felülmúlta a La mennyiségét. Ilyen eredményt az irodalomból eddig nem ismertünk.
- Minden monacitmintában több Sn volt, mint Pr.
- A pegmatitos monacitok Th-tartalma kevesebb, mint a nem-pegmatitosaké. [Erre már K. J. MURATA és *munkatársai* (1957) is rámutattak.]

A *xenotim*: YPO_4 (ittrium-ortofoszfát) főleg az észak-norvégiai gránitpegmatitokban gyakori. Szienitpegmatitokban ritkább, muszkovitos gránitban cirkonnal, monacittal, turmalinnal, magnetittel társulva gyakran előfordul. Sokszor megfigyelhető a cirkonnal való szoros kapcsolata, sőt azonos rács-szerkezetük következtében összenövésük sem ritka.

Geokémiai szempontból jelentős az a tény, hogy a monacit a cériumcsoport szelektív ásványa, a xenotim pedig az ittriumcsoporté. Kristályszerkezetük is különböző.

S z i l i k á t o k . A ritkaföldfémek szilikátjai közül két ásványt kell kiemelnünk: a *ceritet* és az *ortitot*.

A *cerit* a cériumföldök típusos ásványa, átlagos kristályformulája: $\text{Ce}_4(\text{SiO}_4)_3 + \text{víztartalom}$. A Ce-on kívül La-t, Pr-ot és Nd-ot is tartalmaz. A cerit volt az az ásvány, melyben először mutatták ki a cériumföldeket.

Az *ortit* a cériumföldök víztartalmú alumoszilikátja. A savanyú magmás

közetekben, gránitokban, dioritokban, továbbá ezek telérközeteiben gyakori. Gránitpegmatitokban is előfordul. Képlete és kristályszerkezete a régebbi szerzők szerint az epidotéhoz hasonlít: $4\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ca})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Újabban azonban ezt a képletet valószínűtlennek tartják, mert a ritkaföldfémek nagy ionsugaruk miatt nem helyettesíthetik az Al-t. Elfogadhatóbb képlet a következő: $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3(\text{O}, \text{OH})_3$.

A monacit és az ortit, vagyis a Ce-földek foszfát-, ill. szilikátásványa egyidejűleg rendszerint nem fordul elő. Erre a tényre már VERNADSKIJ is rámutatott, amikor a gránitok között ortitos és monacitos típust különböztetett meg. E kétféle gránittípust azonban nemcsak az ortit-, illetve a monacit-tartalom jellemzi, hanem különbség mutatkozik közöttük a járulékos ásvány-tartalomban is. Az ortittal magnetit és szfén, továbbá amfibol, a monacittal ilmenit, rutil és xenotim társul. A feltételezések szerint e két gránittípus elkülönülését a maradék-magma Ca- és P-aránya szabályozza. Ha a maradék-magmában a Ca feleslegben van a P-hoz képest, akkor az apatit kiválása után fennmaradó Ca szfén és ortit képződésére használódik fel, tehát ortittípusú gránit válik ki. Ha P van feleslegben, akkor amfibol nem képződhet, viszont a ritkaföldfémek (főleg a Ce-földek) foszfát alakban jelenhetnek meg. A Ca hiánya miatt ilyenkor szfén nem válhat ki, tehát a Ti főleg biotitokban izomorf helyettesítőként jelenik meg, vagy ilmenit és rutil alakban.

Az ortit ritkábban tartalmaz jelentékenyebb Th mennyiséget, radioaktivitása ezért lényegesen kisebb, mint a monacité.

NAGY B. (1967) vizsgálatai alapján úgy tűnik, hogy a velencei-hegységi gránitos közeteket inkább az ortitos gránittípusba lehet sorolnunk, mert az általa részletesen megvizsgált kőzetmintában 0,07% ortitot, 1,2% epidotot és 1,5% magnetitet mutatott ki.

Ritkaföldfém-tartalmú összetett szilikátok

A *gadolinit*: $\text{Fe}(\text{Y})_2\text{Be}_2(\text{Si}_2\text{O}_{10})$ (vas-berillium-ittrium-szilikát) az ittrium-földfémek klasszikus ásványa. Svédországi lelőhelyről származó gadolinitből mutatták ki először a ritkaföldfémeket. Kevéssé elterjedt ásvány, dúsulása csak néhány lelőhelyen ismeretes. Szelektív típusú ásvány, az ittriumon kívül csak az ittriumcsoport elemei fordulnak benne elő, az alacsonyabb rendszámú ritkaföldeket nem tartalmazza.

Az *ittrotitanitot* $(\text{Ca}, \text{Y})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{SiO}_5$ norvégiai gránitpegmatitban találták meg először, több mint hatvan évvel ezelőtt. A titanittal (CaTiSiO_5) izomorf. A Kola-félszigeten talált ittrotitanit igen gazdag ritkaföldfémekben.

Sz k a n d i u m á s v á n y o k . A szkandium egyetlen fontos ásványa a *thortveitit*: $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, melynek Sc_2O_3 -tartalma rendszerint eléri a 30–40%-ot és ittrium-földfém tartalma általában 4–10%. Gyakran tartalmaz jelentős mennyiségű Zr-ot és Hf-ot is, ezek a Sc-ot helyettesítik a szerkezetben. Ilyen esetekben a töltéskülönbség kiegyenlítésére egyidejű $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$ helyettesítés képzelhető el. A szkandium ezenkívül volframitban, kassziteritben, egyes esetekben cirkonban is jelentősebb mértékben dúsul. A csillámok szkandium-tartalma OFTEDAL (1943) szerint az alkáliliközetek biotitjában 5 g/t-ig, a savanyú közetek biotitjában 13–30 g/t-ig dúsulhat, a magmás folyamatok végső

szakaszában keletkező biotitokban pedig mennyisége elérheti a 1000 g/t-t, sőt a pegmatitos—pneumatolitos fázisban keletkező csillámok (pl. zinnwaldit) Sc-tartalma néha 2000 g/t-nyi is lehet.

A ritkaföldfémek fontosabb előfordulásai

A ritkaföldfémek telepszerű előfordulása vagy normális gránitokhoz, vagy alkáliliközetekhez kapcsolódik. A primer telepek főbb típusai: magmás, pegmatitos, pneumatolitos, hidrotermális, metasztatikus telepek. A ritkaföldfémek fontosabb ásványai általában a pegmatitokban fordulnak elő; a gránitpegmatitokban az itriumföldek az uralkodók, a nefelinszenitpegmatitokban inkább a cériumföldek gyakoriak. A ritkaföldfémek ipari kinyerésénél azonban általában nem a pegmatitok jönnek elsősorban számításba.

A primer telepek közül a legjelentősebbek a dél-afrikai monacittartalmú kvarcetérek.

A jelenlegi monacittermelésben döntő része van az Egyesült Államoknak. A kaliforniai telepek prekambriumi karbonátos kőzetekben 10 km hosszú zónában találhatók, genetikailag K-dús eruptív kőzetekkel függnek össze. Itt monaciton kívül bastnäsit is előfordul barittal és tóriumásványokkal együtt. New Mexico államban a bastnäsitlepek fluorittal és barittal együtt fordulnak elő és eredetük hidrotermális hatásra vezethető vissza.

A szkandium telepszerű előfordulásaira vonatkozóan a következőket jelezhetjük meg. Thortveitit jelentősebb mennyiségben csak két előfordulásban ismeretes: Iveland (Norvégia) és Befanamo (Madagaszkár). A norvégiai előfordulás gránitpegmatithoz kötött. A pegmatit zónás szerkezetű; mikroklines, kvarcos, plagioklászos, biotitos típusú. A Sc a thortveititen kívül itt berillben, biotitban és kolumbitban is előfordul.

A pegmatitos telepek mellett pneumatolitos és hidrotermális teleptípusok is ismeretesek. A Szovjetunió és a Cseh—Szász—Érchegység greizenesedett gránitjaiban a volframit, a kassziterit és a berill jelentős mennyiségű Sc-t is tartalmaz. Egyes szkarnos teleptípusoknál a Sc-tartalom eléri a 0,1—0,2%-ot.

LEBEDEV (1961) szerint a pegmatitos telepek szkandiumtartalmát a kontakt kőzet befolyásolja. Ebből a szempontból előnyösebbek a bázisos kontakt kőzetek.

A ritkaföldfémek kutatásának módszerei

A ritkaföldfémek kutatásánál is, mint általában minden ritkaelem esetében, elsődleges támpont a geokémiai ismeretek és a teleptani analógiák alkalmazása. A prospekciót ezenkívül egyes speciális módszerek, illetve megfontolások segíthetik. A monacit kutatását például megkönnyíti, ha van Th-tartalma, ami a nagy érzékenyséű radioaktív módszerek alkalmazását teszi lehetővé. A fluoritok ritkaföldfém-tartalmának felismerését szolgálhatja azok lumineszcenciás elemzése. Bár ez utóbbi eljárás még ma sem értelmezhető teljesen egységesen, mégis sok esetben e módszer révén nemcsak a ritkaföldfémek jelenlétére, hanem azok fluoritbeli eloszlására is következtethetünk (l. PRIBRAM 1953-ban megjelent monográfiáját).

P. G. JEFFREY (1967) összefüggést figyelt meg a fluoritok ultraibolya fluoreszcenciaszíne és ritkaföldfém-tartalma között. Úgy találta, hogy pl. az

Eu kék fluoreszcencia-színösszetevőt ad, az itterbium pedig zöldet. Bár a szerző vizsgálatait nagy pontossággal és körültekintéssel hajtotta végre, megállapításait még nem tekinthetjük általános érvényűeknek.

A ritkaföldfémek analitikai kimutatását kívánták megkönnyíteni MURATA és munkatársai (1957) a ritkaföldfémek mennyiségi arányaira vonatkozó szabályok kidolgozásával. Szerintük:

1. A La és Nd atomszázalékainak összege a monacitban található összes ritkaföldfém-tartalomban 42 ± 2 .

2. A praseodimium atomszázaléka a monacitok összes ritkaföldfém-tartalmában kb. 5 ± 1 .

3. A Ce + Sm + Gd + Y atomszázalékainak összege 53 ± 3 (ez egyébként az előző két szabályból is következik).

A tanulmányozott monacitok elkülönítése mágneses elválasztással történt.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az azóta végzett megfigyelések a Murata-féle szabályokat nem minden esetben igazolták. Így GERASZIMOVSKIJ (1960) rámutatott arra, hogy az ukrainai és a koreai gránitpegmatitokban a ritkaföldfémek aránya olyan, mint a gránitokban, vagyis $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd$. Más példákat tekintve — pl. a brazilai gránitokat — a La- és Ce-tartalom kisebbnek, a Sm-tartalom viszont nagyobbnak bizonyult, mint az előbbi esetekben.

A Murata-féle szabályok a gránitpegmatit és a nefelinszenit pegmatitjában található monacitok eltérő ritkaföldfém-arányaival nincsenek ellentmondásban. A gránitpegmatitokat az itriumásványok uralma jellemzi, a nefelinszenit-pegmatitokat a cériumásványoké. A Murata-féle 3. szabályban az 53 atomszázaléknyi Ce + Sm + Gd + Y döntő részét egyik esetben az Y, másik esetben a Ce adhatja.

Mindezeket összevetve, annyit biztonsággal megállapíthatunk, hogy a ritkaföldfémek kutatásánál megelégedhetünk a leggyakoribbak, a Ce, Y, La és Nd analitikai kimutatásával és csak abban az esetben kell foglalkoznunk a többi ritkaföldfém meghatározásával, ha ezek említésre méltó mennyiségben vannak jelen. Tájékoztató jellegű vizsgálatok esetén a gyakoribb ritkaföldfém jelenlétének igazolása után a ritkább elemek mennyiségi meghatározása helyett beérhetjük a Murata-féle szabályok alkalmazásával nyerhető közelítő értékeléssel.

A szkandium prospekciójára az ismert szkandiumtelepek tanulmányozása ad irányelvet. Jelentősebb Sc-tartalmú pegmatit remélhető

- bázisos — különösen piroxénos és amfibolos — mellékkőzet,
- a cirkóniumásványok átlagosnál nagyobb hafniumtartalma,
- a pegmatit ásványainak átlagosnál nagyobb Sc-tartalma esetén.

A ritkaföldfémek analitikai meghatározásának — nagy számú vizsgálati minta esetén — legcélravezetőbb módszere a dúsított monacit (vagy egyéb ritkaföldfém-tartalmú ásványok) fluoreszcenciás röntgen- vagy optikai színképvizsgálata.

A ritkaföldfémek gazdasági adatai

A világ monacitkészletét kb. 4 millió tonnára becsülik. Mivel ez az ásvány a ritkaföldfémek fő forrásának tekinthető, ez az adat a világ ritkaföldfém-készletének megállapításához is támpontot nyújt.

A ritkaföldfémek alkalmazása régebben együttesen az egyes elemek különválasztása nélkül történt, mert alkalmazási területük nem kívánta meg egyikük vagy másikuk specifikus felhasználását. Ma már egyre inkább külön-külön nyernek felhasználást. A régebbi időkben, de jelenleg is használják — olvadékképző adalékként — a vas- és a színesfém-kohászatban.

Újabb alkalmazási területeik: a gyógyászatban különleges szerephez jutottak a neodimium-sók, mint trombózigátlók és a cérium-oxalát-komplexek, mint tengeri betegséget megelőző szerek. A könnyűiparban szövetek, bőrök speciális festésénél, textíliák vízállóvá tételénél alkalmazzák őket. A szilikátiparban a ritkaföldfémek egyikét-másikat üvegfestésre, továbbá infravörös sugárzást jól áteresztő és ultraibolya fényt elnyelő különleges üvegek előállítására használják. A kémiai iparban is széles körűen alkalmazzák őket műszálak, műanyagok előállításánál. Az olajiparban krakkoláskor a ritkaföldfém-oxidokat a Pt-katalizátorok helyett használják. A régebbi felhasználási területekhez tartozik még a tűzkegyártás és az üvegcsiszoló por előállítása.

A legkorszerűbb iparágakban, így a reaktorteknikában is alkalmazást nyernek, mint γ -sugárforrások és mint hőneutron-elnyelők. Használják őket a radarberendezések gyártásánál és a televíziós képernyők foszforeszkáló anyagának előállításánál is.

A ritkaföldfémek világtermelése erősen emelkedő irányú. (1950-ben mindössze 200 tonna ritkaföldfém-ásványt dolgoztak fel, 1959-ig ez az érték 3000 tonnára emelkedett.) A termelésben első helyen az Egyesült Államok áll, utána Ausztrália, Malaysia, Ceylon és a Szovjetunió következik.

A ritkaföldfémek ára változó; a legdrágább közülük az eurórium (11 100 dollár/kg), a legolcsóbb a lantán és a cérium (166 dollár/kg), (1967-es világpiaci árak).

U r á n i u m é s t ó r i u m

Az urán — és részben a tórium is — a gránitos kőzetekkel kapcsolatban dúsul. A dúsulás maximuma a pegmatitos, majd a hidrotermális fázisban van. Az urán a gránitpegmatitokban, a Th — a Zr-hoz hasonlóan — inkább a szienitpegmatitokban gyakori.

Régen felvetett probléma az, hogy az urán és a tórium milyen alakban és a kőzet mely ásványos összetevőiben dúsul. A kérdésre TAUSZON (1961) vizsgálatai adnak felvilágosítást. A kőzetek monominerális frakcióiban tanulmányozva a radioaktív elemek eloszlását, megállapította, hogy a gránitokban levő urántartalomnak mintegy 50%-a kapcsolódik a kőzetalkotó ásványokhoz, a másik 50%-a a járulékos ásványokban jelenik meg. A főképpen biotitokból álló csillámfrakció urántartalma viszonylag nagy. A legnagyobb uránkoncentráció a kőzet mágneseszen elkülönített részében mutatkozott. A járulékos ásványok közül az ilmenit, a monacit, a cirkon, a rutil, az epidot és a zoizit tűnik ki magasabb U-, illetve Th-tartalmukkal.

A másik kérdésre, vagyis arra, hogy a kőzetképző ásványokban milyen alakban van az U és Th jelen, szintén TAUSZON vizsgálatai adtak feleletet. Mikroradiográfiai és szelektív kilúgzási eljárásokkal kimutatta, hogy az U és Th megjelenési módját három csoportra oszthatjuk:

1. A kvarcban és földpátásványokban nincs szó izomorf helyettesítésről, az urán itt molekulár-diszperz állapotban jelentkezik és főleg a kristályok nö-

vekedési lapjain és a kristályrácsok hiba helyein foglal helyet. A kőzet főelemeit az urán általában nem képes helyettesíteni, részben töltésbeli, részben méretbeli különbözősége miatt. Néhány Ca-ásványban azonban — azok speciális szerkezeti adottsága következtében — a Ca^{2+} -ion ionsugarának közeli volta miatt az U^{4+} -ion helyettesítheti. Ezek az ásványok az apatit, a szfén és a fluorit.

2. A kőzetek mikrodigramjain a biotitok helyén a radioaktív nyomok sűrűbbek, mint a kvarc és a földpát helyén. Egyes feltevések szerint az U a biotitokba adszorpció révén vagy izomorf helyettesítőként kerül.

3. Az urándús járulékos ásványok adják a mikroradiogramok legsötétebb foltjait. Ezekben az ásványokban az U és Th izomorf helyettesítőként van jelen, ezt a járulékos ásványok elemeivel való kristálykémiailag rokonsága teszi lehetővé.

Közismert az aktinidák és a lantanidák közeli rokonsága, amit a következő számszerű adatok is mutatnak:

	U^{4+}	Th^{4+}	Ce^{3+}	Y^{3+}	Ce^{4+}	Zr^{4+}
Ionsugár	1,05	1,10	1,18	1,06	1,02	0,37
Elektronegativitás	1,3	1,1	1,05	1,2	1,05	1,4

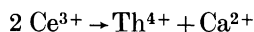
Az urán tehát kristálykémiailag az Y^{3+} -mal és a Th^{4+} -mal áll legközelebbi rokonságban és legkevésbé a Zr^{4+} -hoz hasonlít.

Miután az U- és Th-dúsulás szempontjából a járulékos ásványok a legjelentősebbek, ezért TAUSZON a dúsulás körülményeit a fontosabb járulékos ásványokban külön-külön is behatóan tanulmányozta.

A *cirkonban* rendszerint 2—3% Y_2O_3 -tartalom van. Valószínű, hogy az U^{4+} az Y^{3+} -ot helyettesíti, a vegyérték-kiegyenlítődség elvét figyelembe véve a következőképpen:



A *monacitban* általában viszonylag nagy a tóriumtartalom és igen kevés az urán. A kristálykémiailag rokonság alapján indokolt a $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+}$ helyettesítés:



A monacit ThO_2 -tartalma gyakran eléri a 10%-ot is. Az urán a monacitba csak akkor lép be, ha kis mennyiségben Y is van jelen és ezt helyettesíti. Esetleg az is feltételezhető, hogy az U a már beépült Th kis hányadát helyettesítheti.

Az *ortitban* szintén a Th a gyakoribb, sok esetben 1—2%, sőt még ennél több Th-tartalom is előfordulhat. Az U-tartalom viszont rendszerint nem lépi túl a 0,1—0,2%-ot. A Th az ortitban a Ca-t helyettesíti.

Általánosságban leszögezhetjük, hogy az U és a Th azokban a járulékos ásványokban dúsul leginkább, melyekben az ásvány szerkezetének fontos elemét helyettesítheti, ahol viszont csak járulékos elemet helyettesít, ott mennyisége alárendelt.

Az U a gránitos magmák késői savanyú differenciátumaiban dúsul, ezek urántartalma kb. 3—5-szörösen haladja meg a sorozat első, bázisosabb tagjaiét. A savanyú kőzetekben azonban a magma eredeti urántartalma is befolyásolja az U mennyiségének abszolút értékét. Az U-tartalom a gránit kiválásakor a maradékmagmában dúsul.

Az utóbbi években figyelmet fordítottak a kiömlési kőzetek U-tartalmára is. Általánosságban megállapítható, hogy a kiömlési kőzettípusokban az urán eloszlása hasonlóan alakul, mint a megfelelő mélységi kőzettípusokban, vagyis a legsavanyúbb típusok tartalmazzák a legtöbb uránt. Az érdeklődés azért terelődött újabban a vulkáni kőzetek felé is, mert Kalifornia, Nevada és Utah államokban vulkáni tevékenységgel kapcsolatban is találtak U-dúsulásokat.

Az U és Th fontosabb ásványai

Az urán FRONDEL és FLEISCHER (1955) becslése szerint mintegy 160 ásványfajtában fordul elő említésre méltó mennyiségben. Az urántartalmú ásványok az U jelenlétének módozata szerint három csoportra oszthatók:

- a) U-ot főkomponensként tartalmazó ásványok,
- b) U-ot járulékos komponensként tartalmazó ásványok,
- c) U-ot csak szennyezésként tartalmazó ásványok.

Az U-tartalmú ásványokat eredetük szerint primer és szekunder ásványokra lehet csoportosítani. A primer ásványok rendszerint fekete színűek, a másodlagosak sárgás vagy barnászörös árnyalatúak.

Primer U-ásványok

A primer uránásványok részben 4 vegyértékű uránt tartalmaznak, ezek főként pegmatitos képződményekben találhatók; részben 4 és 6 vegyértékű urán fordul bennük elő, utóbbiak főleg a hidrotermális képződményekben gyakoriak. A szekunder uránércekben az urán vagy 6 értékű, vagy meg nem határozható vegyértékű alakban szerepel (szerves U-vegyületek).

Az U^{4+} oxidja az oldódásnak ellenáll, azonban viszonylag könnyen oxidálódik és többnyire $(U^{6+}O_2)^{2+}$ komplex iont (uranil gyök) képezve több, a természetben gyakori kationnal oldható vegyületet alkot. Az uranil gyök U^{6+} ionja azonban könnyen (pl. ferrovas hatására) újból U^{4+} ionná redukálódhat s ekkor ismét a viszonylag kevésbé oldódó UO_2 keletkezik. Ezzel értelmezhető a Th—U elkülönülése a hidrotermális, illetve a mállási-üledékes szakaszban.

Az *uránszurokérc* a legfontosabb uránásvány. A dús U-érc telepeknek rendszerint ez az ásvány a fő uránhordozója (Kongó, Kanada, Csehszlovákia). Az uránszurokérc szürkésfekete, néha zöldes árnyalatú. Kémiai összetétele szerint UO_2 és UO_3 keveréke, ásványtalanilag amorf. Az UO_3/UO_2 arány — autooxidáció következtében — az uránszurokérc korával párhuzamosan növekszik. Az uránszurokérc kristályos változata az *uraninit*. Az uraninit Th-tartalma néha eléri az 1,5%-ot, a szurokércben rendszerint kevesebb a Th. A jelentős Th-tartalmú uraninitet néha *bröggerit* néven megkülönböztetik. Felszíni hatásoknak az uraninit jobban ellenáll, a szurokérc ellenben könnyebben átalakul: vízfelvétellel *gummit*, valamint sárga színű *uranofan* keletkezik belőle. Az uraninit uránszurokércel társulva is gyakori. A pegmatitokban uraninit fordul elő. Az uránoxidok finomszemcsés változatát *uránkoromnak* nevezik.

Primer Th-ásványok

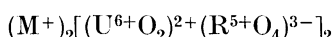
A *torianit*: ThO_2 a tórium oxidja változó urán-oxid tartalommal. Urán-oxid tartalma néha 30%-ig is megnő, ilyen esetben *uranotorianit*-nak nevezik az ásványt. Pegmatitokban és torlatos telepekben is előfordul.

A *thorit*: ThSiO_4 (10–15% uránoxid tartalommal) gránitokban, szieniteken és pegmatitokban sokszor található, továbbá torlatokban is előfordul.

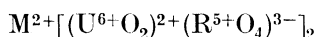
A tórium két jelentősebb, önálló ásványán kívül a monacitban is számottevő mennyiségben fordul elő. A monacitok Th-tartalma 2–15% között változhat.

Másodlagos U-ásványok

Elsősorban az *uráncsillámokról* kell megemlékeznünk. Az uráncsillámok általános képlete:



vagy



ahol az $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+$; az $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; az $\text{R}^{5+} = \text{V}^{5+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$ ion lehet. Az általános képletből levezethető a leggyakoribb másodlagos urán-ásványok képlete.

A *karnotit*: $\text{K}_2[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (urániumvanadát) a koloradói platón kívül Utah államban és New Mexicóban is jelentős mennyiségben fordul elő, az Egyesült Államok urántermelésének egyik fő bázisa. (A karnotitos telepek képződésére vonatkozó elméletekre még visszatérünk.)

A *tujamunit*: $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]_2 \cdot 5\text{—}8,5\text{H}_2\text{O}$ szintén urániumvanadát ásvány, a karnotittal együtt fordul elő.

Az urántartalmú foszfátos ásványok közül megemlíthető a *torbernit*: $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{—}12\text{H}_2\text{O}$ és az *autunit*: $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{—}12\text{H}_2\text{O}$. Utóbbi víztartalmának egy részét könnyen elveszti és 7 molekula víztartalommal metaautonittá alakul. Az autonit Ba-tartalmú változata az *uranocircit*: $\text{Ba}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Az urán *szilikátos ásványai* meglehetősen ritkák, egyes előfordulásokban mégis említésre méltóak. Ezek a következők: a *soddyit*: $?[(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4] \cdot 2\text{—}6\text{H}_2\text{O}$ és az előbbinél valamivel gyakoribb *kasolit*: $\text{Pb}, \text{U}(\text{O}_2)(\text{SiO}_4)\text{H}_2\text{O}$. A *koffinit*: $\text{U}[(\text{Si}, \text{H}_4)\text{O}_4]$, urán-ortoszilikát, rendszerint urán-vanadátokkal és urántartalmú szerves vegyületekkel együtt fordul elő. Az *uranofán* (uranotil): $\text{Ca}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Mg-tartalmú változata a *sklodowskit*, Cu-tartalmú változata pedig a *kuprosklodowskit*.

U-t járulékosan tartalmazó ásványok

Egyes ásványok izomorf helyettesítés révén tartalmazznak — rendszerint jelentős mennyiségben — uránt. Az alább felsorolandó ásványokról azok fő-elemei kapcsán már szó esett. A fontosabb, járulékosan U-t tartalmazó ásványok a piroklor, fergusonit, mikrolit, ittrotantalit, brannerit, davidit, polikrász, betafit, euxenit, szamarszkit. Ezek közül különösen a brannerit és a davidit

tartozik — az uraninittel és koffinittel együtt — a különböző típusú teléres uránelőfordulások legfontosabb uránásványai közé.

A pegmatitos Nb—Ta ásványok U-tartalma néha annyira felszaporodik, hogy melléktermékként való kinyerése is szóba jöhet.

Az uránt csupán szennyező elemként tartalmazó ásványok száma igen nagy, gyakorlati jelentőségük azonban az U-termelés szempontjából csekély.

Itt kell megemlékeznünk a *szerves vegyületek*hez kötött uránról. A *tucholit* szerves ásvány, melynek hamuja jelentékeny mennyiségű U-t és sokszor Th-t is tartalmaz. Uraninit mellett pegmatitos telérekben is előfordul; legjelentősebb és kiterjedtebb előfordulását Dél-Afrikában a witwatersrandi lelőhelyen tartják számon.

A szerves anyagoknak, különösen a humuszanyagoknak uránmegkötő-képességéről már előbb megemlékeztünk. Urántartalmú szilárd bituminitet találtak jelentős kiterjedésben az Egyesült Államokban az Ambrosia-tó környékén felsőjura homokkőben, impregnációként. A telep átlagértékben 0,3% U_3O_8 -at tartalmaz.

Az U és Th főbb előfordulási típusai

E két elem megoszlását a magmás kőzetek, illetve a pegmatitok fontosabb U—Th ásványaiban, valamint a járulékos U—Th tartalmú ásványokban már többen vizsgálták. A megoszlás átlagértékeit irodalmi adatok alapján a 24. táblázat tartalmazza. Az urán a magmás kőzetekben az eddigi vizsgálatok alapján főként a következő folyamatok révén jelenik meg:

24. táblázat

Ásvány	Th	U
	g/t	
<i>Kőzetalkotók:</i>		
biotit	0,5—50	1—40
amfibol	5—50	1—30
K-földpát	3—7	0,2—3
muszkovit	—	2—8
olivin	nyom	0,01
plagioklász	0,5—0,3	0,2—5,0
piroxén	2—25	0,01—40
kvarc	0,5—6,0	0,1—5,0

- izomorf helyettesítőként egyes gyakoribb járulékos ásványokban,
- kevésbé gyakori járulékos ásványokban főelemként,
- a kőzetszövet elemei közötti anyagként, a magma késői kristályosodási szakaszában.

Az uránium a kristályosodás során a hűlő magma igen késői kristályosodási termékeiben halmozódik fel. E szakaszban az uránium önálló ásványok alakjában is megjelenhet (uraninit, davidit, brannerit). Jelentősen dúsulhat továbbá a pegmatitos fázisban gyakori niobátokban és tantalátokban.

Gyakorlati szempontból kiemelendő a pegmatitos és a hidrotermális fázis urániumdúsulása.

Járulékos (ill. pegmatitos) ásványok:

allanit	{ 500—5000 1000—20 000	30—700 7—100
apatit	{ 20—150 50—250	5—150 10—50
epidot	50—500	20—50
monacit	25 000—200 000	500—3000
szfén	100—600	100—700
xenotim	nyom	500—35 000
cirkon	{ 100—2500 50—4000	300—3000 100—6000
ortit	5000—20 000	200—4000

a) Pegmatitos—pneumatolitos fázis

Megfigyelések szerint az U és a Th a Ferszman-féle „C” fázisban ($\sim 700^\circ\text{C}$) dúsul. Az U-ásványok előfordulásának gyakorisága a pegmatitos—pneumatolitos fázisban összefügg a magma kémiai jellegével. U-dúsulás olyan kőzet-típusokban figyelhető meg, melyekben gyakoriak a ritkaföldfémek és viszonylag nagy a Nb-, Ta- és Ti-tartalom. E kőzetekben viszont rendszerint kevés a Cs, Rb, Li és Be.

A pegmatitokban észlelt U/Th arány bizonyos következtetéseket tesz lehetővé az ásványtársaság képződési hőmérsékletére, ezért ezt az arányt földtani termométerként szokás használni. A legmagasabb képződési hőmérséklet esetén a legnagyobb a Th-tartalom.

A pneumatolitos—pegmatitos fázisban az U/Th arány 1:10—20, a pegmatitos fázisban 1:5, a nagy hőmérsékletű hidrotermális fázisban 1:0,001, a közepes hőmérsékletű hidrotermákban pedig 1:0,0003. Az U/Th arány változásának okaira már utaltunk.

Radioaktív ásványok a zónás, nem-zónás és a komplex pegmatitokban egyaránt előfordulnak. A jelen levő U- és Th-ásványok alapján a radioaktív anyag tartalmú pegmatitlepeket E. HEINRICH (1956) a következőképpen csoportosította:

1. Uraninites pegmatitok. (A pegmatitos—pneumatolitos oldatok gyakori foszforsav-tartalma folytán e fázisban autunit és torbernit is képződik.)

2. Komplex oxidos ásványokat (euxenit, szamarszkit stb.) tartalmazó pegmatitok. (Ezekben rendszerint monacit, cirtolit vagy gadolinit is található.)

3. Piroklortartalmú pegmatitok.

4. Allanittartalmú pegmatitok.

5. Csillámos pegmatittípusok rendszerint kevés radioaktív ásvánnyal (szfén, cirkon).

A pegmatitos urániumtelepek gazdaságossági szempontból alárendelt jelentőségűek, de az Egyesült Államokban (Colorado) és a Szovjetunióban, valamint más területeken is találhatók kinyerésre érdemes pegmatitos urán-telepek. A coloradói telep átlagos U_3O_8 -tartalma 0,1%.

A komplex oxidokat tartalmazó pegmatitok mállásakor fennáll a lehetősége szamarszkitot, fergusonitot, ittrotantalitot stb.-t tartalmazó, radioaktív torlatos telepek kialakulásának. Ezek gyakorlati jelentősége nagyobb, mint a primer pegmatitos telepeké.

b) Hidrotermális fázis

A maradék magma hűlése folyamán lehetőség nyílik U-tartalmú hidrotermális oldatok felfelé vándorlására. A primer telepek között a legjelentősebbek a hidrotermális eredetű uránérctelepek. Ebben a teleptípusban főként uránszurokérc található, gyakoriak azonban az átalakult másodlagos ásványok is. A hidrotermális uránérctelep vagy a gránitos kőzettömegben, vagy ennek szegélyzónájában található, bár nem egyszer a mellékkőzetben is kialakul.

J. GEFFROY és J. A. SARCIA (1957) a hidrotermális uránérctelepeket a keletkezési hőmérséklet (és mélység) szerint a következő négy típusba osztotta:

1. *Hipotermális típus.* Ennek legjellemzőbb példája shinkolobwei (Katanga) Cu—Co—U-tartalmú teleptípus. Itt a Co szulfidos kötésben van jelen; Bi, Ag ellenben nem fordul elő. Az urán itt nemcsak szurokérc, hanem uraninit alakban is gyakori.

2. *Mezotermális típus* Co—Ni—Ag—Bi—U-tartalommal. E teleptípusban az uránszurokérc Co—Ni-arzeniddel, termésezüsttel és termésbismuttal együtt jelenik meg. A telérek főként karbonátosak. Ilyen a klasszikusnak mondható érchegységi típus.

3. *Mezotermális típus* Pb—Cu—Fe—U-tartalommal. Példa erre a portugáliai és a kanadai előfordulás.

4. *Epitermális típus.* Az uránszurokércel pirit, markazit, galenit, kalkopirit és néha barit is társul (pl. Massif Central). Egyes telérekben fluorit is kifejlődik. Az epitermális telepek rendszerint olyan gránitban találhatók, ahol a telep közelében lamprofir- vagy dolerittelér húzódik.

E négy típus közül különösen a Co—Ni—Ag—Bi—U-asszociációban képződnek dús uránérctelepek. Ilyen például a jáchymovi (Joachimsthal) előfordulás is, ahol a felszín alatti 300—900 m mélységben jelentős az U koncentrációja. A másik, gyakorlatilag igen jelentős teleptípus a nagy képződési hőmérsékletű kongói típus, melynek érdekessége, hogy benne az urán nemcsak szurokérc, hanem uraninit formájában is előfordul, tehát ásványtani szempontból is mintegy átmenetet képez a pegmatitos—pneumatolitos és a hidrotermális telepek között.

c) *Vulkáni tevékenységgel kapcsolatos urán dúsulása*

Az Egyesült Államok Utah államában találtak említésre méltó uraninit-telepet, mely vulkáni eredetre utal. A vörös színű, riolitos agglomerátumban az urániumásványok rendszerint fluorittal társulnak. Uraninit mellett autunit, metaautunit, torbernit és uranofán is kimutatható itt.

d) *Üledékes uránérctelepek*

E teleptípusok gyakorlati jelentősége — nagy kiterjedésük következtében — újabban túlhaladja a primer telepekét. (Az üledékes teleptípusokat az üledékekhez kapcsolódó ritkaelem-dúsulások tárgyalásánál ismertetjük.)

Nevezetesebb uránérctelepek

A katangai és rodéziai telepek a hipotermális típusú U—Co—Cu-asszociációjú hidrotermális telepcsoportba tartoznak. Leghíresebb ezen a területen a *shinkolobwei* bánya. Az ércesedést kb. 250 m mélységig és 400—600 m horizontális kiterjedésben követték. E lelőhely bányászata 1915 óta folyik. A telep U-ban rendkívül gazdag, a telérek érc tartalma néhol 60%-os. A bányászat jelen időszakában, amikor már a gyengébb minőségű ércek termelése is kifizetődő, e területen még mindig 3% U-t tartalmazó dúsércet nyernek. 1959-es termelési adatok szerint a katangai urántermelés évi 1900 tonna, és ezzel az értékkel a világtermelésben a negyedik helyen áll.

A Cseh — Szász — Érchegység urántartalmú telepei Freiberg-

től Jáchymovig (Joachimsthal) a hegység számos területén nyomon követhetők. Leghíresebb a jáchymovi telep, melynek tudománytörténeti nevezetessége, hogy e telep ásványaiából különítette el a CURIE házaspár először a rádiumot. Az ércesedés prekambriumi (hercini) gránitintrúzió hidrotermális szakaszához kapcsolódik. Az érctelep mezotermális típusú, U—Co, Ni—Ag—Bi-asszociációjú. Az uránium szurokércként, a Co- és Ni-komplex arzenidek alakjában, a Bi és az Ag nagy része termésvém alakban van jelen. A jáchymovi előfordulás volt 1945-ig Európa legfontosabb U-termelője, jelentősége ma már erősen csökkent.

F r a n c i a o r s z á g uránérctelepei csak később váltak Európában jelentőssé. Ezek a telepek a hidrotermális telepcsoport epitermális típusába tartoznak. Az uránszurokércel itt Pb-, Zn-, Cu-szulfidok társulnak; sőtét színű fluorit, pirit és markazit is gyakori kísérője az ércesedésnek.

K a n a d a uránérctelepei közül a legjelentősebbet, a blind-riveri telepet 1953-ban fedezték fel, készletét — a becslült adatok szerint — a világ egyik legnagyobb ismert érckészleteként tartják számon (kb. 170 000 tonna fémurán). A blind-riveri előfordulást inkább kiterjedése, mint a telep uránkoncentrációja emeli a jelentősek közé. Átlagos koncentrációja mintegy 0,15% U_3O_8 -ra becsülhető és a telep sehol sem mutat olyan urántartalmat, mint amelyet a régebben ismert *Nagy-Medve-tó* környéki előfordulás egyes helyein találtak. A blind-riveri előforduláson az uránt a prekambriumi aranytartalmú üledékes kőzetből nyerik. A Nagy-Medve-tónál levő előfordulás hidrotermális eredetű. Kanadában az említett két jelentős uránérctelepen kívül még számos kisebb telepet találtak, ezek termékeit is nagyrészt értékesítik.

A kanadai telepek különféle típusba tartoznak:

1. *Pegmatitos telepek* (gránitpegmatitok és szienitpegmatitok). Gyakorlati szempontból ezek a legkisebb jelentőségűek.

2. *Hidrotermális telepek*. Ilyen pl. az Eldorado bánya. Elemtársulása a jáchymovival azonos.

3. *Blind-River* típusú előfordulások. Az uránszurokérc-, brannerit-, tuchoilit-, továbbá galenit-, kalkopirit-, molibdenit-, szfalerit- stb. tartalmú telep eredetét illetően a vélemények megoszlanak. Néhányan hidrotermális keletkezését tartják valószínűnek, a kutatók többségének véleménye szerint azonban az urán és a kísérő elemek dúsulása eredetileg üledékes úton ment végbe, majd később forróvizes oldatok hatására másodlagos átalakulás, dúsulás következett be.

4. Érdekességként megemlíthető a „*Mac Lean Bay*” telep, ahol szingenetikus uránásványok karbonátos üledékekben szórt formában jelentkeznek. Ez az egyetlen eddig ismert ilyen típusú telep, mely kinyerésre érdemes.

Az **E g y e s ü l t Á l l a m o k** területén legjelentősebbek a *Colorado Plato* mintegy 340 000 km² kiterjedésű kréta, esetleg terciér carnotitos uránium-vanádiumtelepei. Genetikai értelmezésük nem egybehangzó. A telep szingenetikus képződését ma már egyre kevesebben látják igazolhatónak, azok táborá ellenben, akik U—V-tartalmú oldatok hatására történő utólagos impregnációból származtatják a telepet, egyre növekszik. Az utóbbi elmélet gyengéje, hogy a közelben olyan U-tartalmú primer kőzetet kell feltételezni, amelyből az urán kioldódott, majd oldott állapotban elvándorolva másutt ismét kicsapódott. E feltételek nehezen bizonyíthatóak voltak miatt egyesek a „Colorado Plato” típusú ércesedés hidrotermális eredetét tartják könnyebben értelmezhetőnek.

A coloradói fennsík területén négy különböző elemtársulással jellemzett-
értípus található: $U-V$, $U-Cu$, U -szerves anyag együttes, végül mészkő-
repedéseket kitöltő uránszurokérc. A telep gazdaságosságát nagy térbeli kit-
terjedésén kívül jelentős V -tartalma is emeli. Az érc U_3O_8 -koncentrációja
 $0,1-1,0\%$ között változik. $0,2\%$ V -tartalom esetén már kisebb U -tartalmú
kőzetek is kinyerésre érdemesek.

Dél - A f r i k a régebben ismert pegmatitos uránérc-előfordulásain a
telepek már jórészt kimerültek. Sokkal nagyobb jelentősége van ma *Wit-
watersrand* uraninites, tucholitos és aranytartalmú üledékes telepeinek. Urán-
koncentrációja ugyan kicsiny (átlag $0,1\%$ U_3O_8), de nagy kiterjedése és arany-
tartalma miatt a telep igen értékes. Az urán rendszerint homokkőben és
konglomerátumban dúsult.

A telep urántartalmának származását illetően a vélemények megoszlanak.
A régebbi — de egyesek által még ma is vallott — felfogás szerint hidrotermális
eredetre kell gondolnunk. Ezt a genetikai elképzelést támasztja alá részint az
 U és Au szoros korrelációja, másrészt az a tény, hogy aranytartalmú torlatos
telepekben inkább urántartalmú torianit található és nem uraninit, itt viszont
a Th -tartalom igen csekély.

A másik felfogás szerint a mechanikai (allotigén) eredet a valószínűbb.
Ezt a felfogást támasztja alá J. D. Louw (1954) abszolút kormeghatározása
is, mely szerint az uraninit kora $1900 \cdot 10^6$ év, tehát sokkal idősebb, mint maga
a bezáró üledék. S. MIHOLIC (1954) genetikai elképzelése összekapcsolja e két
szélsőséges elméletet. Szerinte a mechanikai eredet mellett utólagos hidroter-
mális hatást is fel kell tételeznünk.

A S z o v j e t u n i ó b ó l többféle teleptípust írtak le. Karéliában a
Kola-félszigeten pegmatitos telepek találhatók, az utóbbi nefelinszenites
pegmatitos telep. Jelentősnek tartják Ukrajna pegmatitos telepeit is.

A Ladoga-tó partján levő *Shunga* környékén szervesanyag-tartalmú palá-
ban (sungit) vanádium és molibdén mellett említésre érdemes mennyiségű
urán mutatkozott.

T o v á b b i e u r ó p a i előfordulások: *Norvégia* területén gránitpegma-
titos előfordulást hasznosítanak. Nevezetesen *Svédország* kulm palái, melyek
szervesanyag-tartalma kb. 60% , míg U_3O_8 -koncentrációja $0,3-0,5\%$. Nyomok-
ban Ni , Cu , Zn , Mo , V , Sn és Bi található az U -mal társulva. *Csehszlovákia*
említett jáchymovi (Joachimsthal) U -előfordulásán kívül a *Portugália* ÉK-i
részén levő lelőhelyet ismerik Európában a legrégebben. A Portugáliában ma
ismeretes számos U -érctelep között legjelentősebb a spanyol határ közelében
fekvő hidrotermális eredetű telep.

A u s z t r á l i á b a n az urántelepek kitermelését az 1950-es évek elején
kezdték meg. Az egyik fontos telep az Ausztrália északi részén, Darwin kikötő-
város közelében fekvő *Rum Jungle* réz—urántartalmú szurokérces telep.
A telepet hidrotermális eredetűnek tartják. Ausztrália keleti felében, Cloncurry
környékén fekszik a *Mary Kathleen* telep. Itt az urán aprószemű uraninit
alakjában fordul elő, mely az oxidációs zónában gummittá és uranofánná ala-
kul. A telep pirometaszomatikus eredetűnek látszik, az egyedüli olyan — me-
taszomatikus típusú — telep, mely gazdaságos termelésre érdemes. A földrészt
déli felén említésre méltó a *Radium Hill* nevű telep. Az említetteken kívül még
számos más telep is ismeretes Ausztrália területén. Az összes telep közül való-

színűleg a Mary Kathleen telep tartalmazza a legnagyobb érckészletet. A telep értékét számottevő ritkaföldfém-tartalma is növeli. Az érc átlagos U_3O_8 -tartalma 0,2%.

A Th előfordulásai

A tórium előállításának alapvető nyersanyaga a monacit, így a tórium-készletek zömét az alluviális telepek tartalmazzák. Dús monacitos telepeket találtak Madagaszkárban, Dél-Afrikában, Ceylonban, Brazíliában, Floridában, Dél-Kaliforniában stb. A monacittartalmú alluviális telepek magmás és metamorf kőzetek lepusztulásával kapcsolatosan képződtek.

A tóriumtartalmú primer ásványtelepek és érctelérek gyakorlati szempontból alárendeltebb jelentőségűek. A tórium ezekben is rendszerint monacit formájában, vagy torit és hidrotorit alakban van jelen. Jellemző kísérő ásványuk a barit, a különféle karbonátok, vas-oxidok és a kvarc. Főleg ott fordulnak elő, ahol savanyú magmás kőzetbe alkáliintrúzió hatolt.

U és Th felkutatásának módszerei

Az urán- és tóriumérccek prospekciójának módszerei, azok nagy gyakorlati jelentősége miatt, igen fejlettek. A kutatás részint földtani ismeretek alapján, részint geokémiai módszerekkel, de főként sugárzásméréssel történik.

A prospekciót az ismert urántelepek földtani, teleptani adataiból nyert tanulságok az analógiák felhasználása révén jelentősen megkönnyítik, ezért az urán kutatását a vizsgálandó terület alapos földtani megismerésével kell kezdeni és ennek alapján kell mérlegelni az előfordulás lehetőségeit.

Nagy segítséget nyújt az urán dúsulásának kutatásához az ismert ásvány-paragenezisek keresése. Így például bizmut-, kobalt-, ezüst-, arzénásványok együttes jelenléte valószínűsíti az uránszurokérc jelenlétét is. Ugyanígy ón- és rézásványok, továbbá arany jelenléte is utalhat egyidejű U-előfordulásra. Pegmatitos telepekben az uránnal ritkaföldfémek, volfrám- és molibdénásványok, niobátok társulnak. Fontos figyelmeztető jele az urán közelségének, ha sötét ibolyaszínű fluoritásványokat találunk. Az urán okozta sötétlila színeződés a fluorit hevítésekor elhalványodik. Az ilyen fluoritminták radioaktívak, fotoemulzió pl. 1—2 nap alatt jelentős nyomot hagynak. A hosszabb ideig felszínen levő fluoritminták maguktól is elhalványodnak, a radioaktív hatásra jellemző sötét színeződést csak a frissen felszínre került minták mutatják.

Karbonátos kőzet vöröses árnyalata is jelezhet radioaktivitást. Így például a jáchymovi telep esetében vörösesbarna árnyalatú dolomit segítségével lehet a produktív területeket körülhatárolni.

Ismeretes, hogy foszfáttelepek és bitumenes üledékek is gyakran tartalmazhatnak radioaktív elemeket, így ezek beható vizsgálatát is minden esetben el kell végezni.

Torlatokban az urán és tórium előfordulását cirkon és monacit jelenléte valószínűsíti; termesarany is gyakori kísérője a torlatok radioaktív ásványainak.

Az urán- és tóriumérccek jelenlétét a terepen radioaktív sugárzásméréssel jól észlelhetjük.

Nagy területek radioaktív sugárzásintenzitásának gyors átkutatására szol-

gálnak a légigamma felvételek. Ez a módszer az utolsó évtizedekben fejlődött ki és sok új produktív terület felismeréséhez vezetett. Különösen eredményesek a légifelvételek akkor, ha a repülőgép nem GM-csőves műszerrel, hanem a sokkal érzékenyebb szcintillométerrel van felszerelve. Érzékeny szcintillométeres berendezéssel az urán- és tóriumércet még 350 m magasságban is észlelni lehet. Sajnos légifelvételekkel csak felszíni, vagy felszínközeli uránérctelepeket lehet megtalálni, 1–1,5 m-nél mélyebben fekvő ércek ezzel a módszerrel már nem mutathatók ki. Légigamma felvételek legalkalmasabban 20–50 m magasságban készíthetők, a választott magasságot természetesen a mérés egész tartama alatt gondosan tartani kell.

Az átnézetes légigamma felvételeket általában rendszeres hálózatos repüléssel készítik. Ahol a jelzőrendszer anomáliát mutat, ott a kérdéses területről légifényképek is készíthetők.

A légi prospekcióhoz hasonló módon, gépkocsira szerelt szcintillométeres berendezésekkel is végezhető átnézetes, gyors radioaktív sugárzásmérések.

A prospekció következő fázisa a részletes terepmérés. A légi-, illetve gépkocsi-felvételekkel körülhatárolt, anomáliát mutató területek részletes terepmérését szcintillométerrel, vagy terepi GM-csőves berendezéssel kell elvégezni. A mérések megkezdése előtt meg kell állapítani az átlagos helyi háttérsugárzást. A méréssel nyert értékekből megszerkeszthetjük a kérdéses terület izoradiációs térképét. Hatékonyabb a terepi mérés, ha az észlelőberendezést nem a felszín felett, hanem a kőzetbe fúrt lyukakban működtetjük, ezáltal mérésünk érzékenyebb és reprodukálhatóbb is lesz.

Az urán- és tóriumásványok nagy része (különösen a szekunder U-ásványok) ultraibolya fény hatására jellegzetes fluoreszcencia-jelenséget mutatnak, ezt is felhasználhatjuk az urán és tórium terepi, ill. laboratóriumi kimutatására. Az uránásványok fluoreszcencia színe rendszerint zöld, sárgászöld vagy sárgás árnyalatú, meg kell jegyeznünk azonban, hogy néhány urán- és tóriumásvány egyáltalán nem fluoreszkál.

A sugárzó elemek koncentrációjának pontos meghatározása már laboratóriumi feladat, melyre jól kidolgozott és igen érzékeny eljárások állnak rendelkezésre. A sugárzáson alapuló mérési módszereken kívül érzékeny kromatográfiás, fluoreszcenciás, fotometriás eljárások ismeretesek.

A geokémiai prospekciós eljárások alkalmazásának érdekében sokan tanulmányozták az uránérctelepek körül kialakult szekunder diszperziós udvarokat. A szekunder diszperziós udvarok kialakulása szorosan összefügg az illető elem mobilitásával. A főleg uranil-komplekként mobilis U esetében a szekunder diszperziós udvarok kifejlődésének előfeltétele a primer ércek elváltozása, mállása. Olyan primer érceknél, ahol talajgeokémiai prospekció az U stabilitása miatt nem eredményes, ott közvetett módszert alkalmazhatunk, amennyiben a mobilisabb társlemek prospekciója révén valószínűsíthetjük az uránérc jelenlétét. Közvetett geokémiai prospekcióhoz (U esetében) a következő elemeket használhatjuk: V, Mo, Nb, Cu, Co, Se.

A talajgeokémiai eljárásokon kívül egyes esetekben a hidrogeokémiai és geobotanikai módszerek is eredményesek lehetnek. A módszerek eredményességét azonban sok tényező hátrányosan is befolyásolhatja, ezért alkalmazásuknál nagy körültekintéssel kell eljárunk és ésszerű kritikával kell élnünk.

Az urán és különböző ötvözetek az atomreaktorok és nukleáris energiaforrások fő alapanyaga. A természetes urán önmagában is energiaforrás, de ezenkívül plutóniummá átalakítva is hasznosítják. Ez utóbbit az U^{238} izotóp neutronbombázásával nyerik. Termikus neutronforrásokban a hasadóanyag mennyiségének növelésére tórium is előnyösen használható.

A tórium előnyeit csak az utóbbi években ismerték fel, jelentőségének növekedését termelésének fokozódása is tanúsítja. 1957-ben pl. a világ fém-tórium-termelését 500 tonnára becsülték (a Szovjetunió termelési adatai nélkül), 1959-re ez tízszeresére nőtt. Egyes reaktorfajtákban fűtőelemként tórium és urán ötvözetét alkalmazzák. A tóriumnak, mint magenergiai anyagnak jelentősége a jövőben még növekedni fog. A 232-es tömegszámú Th ugyanis neutronmegkötéssel hasadó U^{233} -má alakítható.

A tóriumnak egy másik korszerű alkalmazási területe a szuperszónikus repülőgépek gyártásánál alakult ki. A Mg—Th ötvözet könnyűsége és hőállósága folytán e célra kiválóan alkalmas. A tóriumot a kémiai iparban is alkalmazzák, többek között katalizátorként.

Az urániumnak, illetve az uránérccekből kinyerhető rádiumnak sokirányú egyéb alkalmazási területe is van. Jelentős például a rádium gyógyászati szerepe.

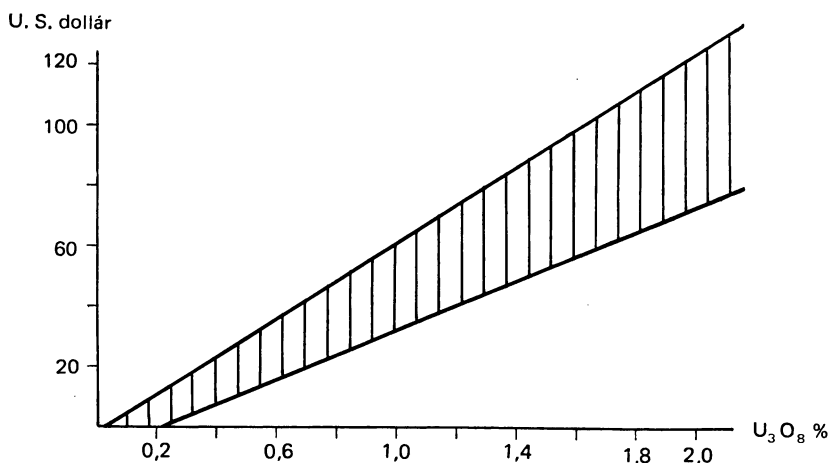
Az urántermelés országokénti megoszlása az elmúlt évtizedekben jelentékeny változásokon ment keresztül. Hosszú ideig mind az uránérc-termelésben, mind a becsült ércvagyon tekintetében Kongó állt az első helyen (még 1953-ban is mintegy 70%-át szolgáltatta a kapitalista országok teljes urántermelésének). Azóta a hidrotermális eredetű érctelepeket fontosságban túlszárnyalták az üledékes típusú telepek. Ma a hegemoniát másik három ország: az Egyesült Államok, Kanada és Ausztrália vette át, míg Kongó a negyedik helyre szorult (a Szovjetunió termelési adatai a sorrend felállításában nincsenek figyelembe véve).

Az üledékes telepek szerepének növekedése a bányászati, a dúsítási és a gyártástechnológiai módszerekben is változást okozott. Míg a múltban főleg szurokércet, uraninitet bányásztak, mely rendszerint viszonylag dús érctelepzet alkotott és U_3O_8 -tartalma általában elérte az 1%-ot, jelenleg a 0,2—0,1%-os U_3O_8 -tartalmú, nagy kiterjedésű és eléggé egyenletes érceloszlású telepeket hasznosítják, melyekben főleg carnotit, brannerit, uránkorom stb. fordul elő.

A kapitalista országok urániumtermelése az utolsó évtizedekben átlagosan évi 30 000 tonnára becsülhető (U_3O_8 -ban). A monacit termelése, ugyancsak a kapitalista államokban, évi 14 000 tonna (1958-as adat), ebben 5—6% Th van. A monacittermelésben főként Dél-Afrika, Brazília és India járnak élen. Tóriumot az urániumkinyerés során melléktermékként is előállítanak.

1960-ban a világ uránászvány-termelése 40 000 tonna volt. Ebből több, mint 12 000 tonnát termeltek a coloradói (USA) vörös homokkőves telepből, 11 000 tonna körül a kanadai hidrotermális, uránszurokérces telepből, 7000 tonnát a különböző afrikai előfordulásokból és több, mint 1000 tonnát termelt Ausztrália. A további kb. 9000 tonna a kisebb U-termelő országok termékeiből adódik ki. Az összesítések a szocialista országok termelési adatait nem tartalmazzák.

A nyers uránérc, illetve a dúsított uránérc tájékoztató világpiaci árára vonatkozóan a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség 1950-ben grafikus ábrá-



23. ábra. Az uránérc hozzávetőleges ára az érc tartalom függvényében

zolást adott közre (23. ábra). Ezt itt főként azért mutatjuk be, mert szemlélteti az érc minőségének és árának összefüggését. A feltüntetett árak egyébként nem irányadóak, mert az urán és tórium ára rendkívül erősen ingadozó. Az utóbbi években az atomenergia egyéb forrásai kerültek az érdeklődés előterébe (könnyű magok egyesítése), ezért az urán világpiaci ára a 10–15 évvel ezelőttihez képest viszonylag csökkent.

b) AZ UTÓMAGMÁS (FŐLEG HIDROTERMÁLIS) ÉRCESÉDÉSSSEL KAPCSOLATOS RITKAFÉMDÚSULÁSOK

Alapvető célkitűzésünknek megfelelően, az egyes ritkaelemeket a leggyakoribb és legvalószínűbb dúsulási fázisuk szerint csoportosítva tárgyaljuk, ezért külön csoportba soroltuk azokat az elemeket is, melyek dúsulása az utómagmás folyamatok végső fázisában, a hidrotermális szakaszban a leggyakoribb.

E csoportosítást megnehezíti egyes elemek viselkedése — ilyen például az U is —, melyeknek igen jelentékeny dúsulásai kapcsolódnak ugyan a hidrotermális fázishoz, de a pegmatitos fázishoz kötve is gyakran felszaporodnak.

Ebbe a csoportba főként a kalkofil elemeket soroltuk, bár itt is bizonyos csoportosítási nehézséggel kellett megküzdenünk, mert pl. az ide sorolt Au geo-kémiai jellege alapján átmenetet képez a sziderofil és a kalkofil elemek között. A kalkofil jellege szerint ide kínálkozó Sn-t a pneumatolitos fázisban való nagy gyakorisága miatt már az előbbieken tárgyaltuk.

A hidrotermális fázisban dúsuló elemek közül a következő ritka-, illetve mikroelemre térünk ki: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As, Sb, Bi, Se és Te.

R é z

Jellegetesen szulfokalkofil elem, a természetben szulfidásványai a leggyakoribbak, de egyéb ásványai is ismeretesek.

A réz földkéregbeli gyakorisága a cinké és az ólomé közé esik, azonban

ellentétben az említett két elemmel, a réz a mélységi és a kiömlési kőzetekben főként szulfidos alakban, szórt állapotban fordul elő és nem a kőzetképző és járulékos ásványok (magnetit, biotit, amfibol és földpátok) rácsába épülve, mint a Zn és a Pb. (Erre a különbségre még 30 évvel ezelőtt RAMDOHR is rámutatott.) E különbség eredménye az, hogy a kőzetek réztartalma egyik ásványösszetevő mennyiségével sincs korrelációban.

A Cu geokémiája a Zn és Pb geokémiájától még abban is különbözik, hogy a réz sokkal inkább dúsul a bázisosabb, mint a savanyúbb kőzetekben. Az ólom dúsulási maximuma a savanyú kőzetekben van; a cink némiképpen hasonlít ugyan a rézhez, mert inkább dúsul a bázisosabb kőzetekben, de ez a jellege nem olyan határozott, mint a Cu esetében. K. H. WEDEPOHL (1963) szerint a gránitok átlagos Cu-tartalma 8 g/t, a bazaltoké pedig ennek több mint 10-szerese 88 g/t. A geokémiai kép teljessége kedvéért megjegyezzük, hogy mészkövekben az átlagos Cu-tartalom 15 g/t, bitumenes agyagokban pedig 55 g/t.

A magma kristályosodása során a réz — mivel nem épül elemrejtés formájában a kristályosodó ásványokba — a maradékmagmában dúsul és a folyamat végső szakaszában, a hidrotermális szakaszban válik ki, nemegyszer telepszerű koncentrációban is.

A mállási övben a réz — főként két vegyértékű alakban és rendszerint szulfátos kötésben — könnyen oldatba kerül, majd ismét kicsapódva szulfidos, sőt fémes alakban is megjelenhet. Szén-dioxid hatására az oldatokból a réz bázisos karbonátjai válnak ki.

A réz üledékes feldúsulásai az utóbbi évtizedekben jelentőségükben felülmúlják az elsődleges rézérctelepeket. A rétegtani szintekhez kötött Cu-dúsulások genetikai értelmezése még napjainkban is vitatott.

A Cu ásványai

A réznek kb. 150 ásványát írták le, de korlátozott azon réz-ásványok száma, melyek a réztelepekben jelentős szerepet játszanak.

A réz-ásványokat előfordulásuk módja alapján két nagy csoportba lehet osztani: az elsődleges és a másodlagos előfordulások ásványaira. Az elsődleges ásványok: primer termésréz, a réz szulfidjai, más fémekkel alkotott kettős szulfidjai. Másodlagos réz-ásványok: az oxidok, szulfátok, karbonátok, esetleg halogenidek és a másodlagos termésréz. Sok ásvány elsődlegesen és másodlagosan is keletkezhet, így a felosztás nem egyértelmű.

A termésréz

Rendszerint ágas-bogas kialakulású, felszínén gyorsan oxidálódó vagy „patinásodó” fémállapotú réz. A természetben gyakran előfordul, de gyakorlati szempontból kevés helyen jelentős. Keletkezésének 3-féle módja lehetséges.

1. Elsődlegesen hidrotermális oldatokból való kiválással. Gyakorlatilag is jelentős hidrotermális termésréztelep Michigan államból (USA) ismeretes.

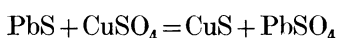
2. A szulfidtelepek oxidációs-cementációs zónájában termésréz a rézércnek felszínközeli mállásakor keletkezett réz-szulfát-oldatok erőteljes redukciója révén keletkezhet. Redukciót okozhatnak szerves anyagok vagy egy idegen fém.

3. Üledékes kőzetekben kuprittal, malachittal, azurittal társulva jelenhet meg, rendszerint fémvas redukáló hatására. Redukció hatására réz-szulfátot tartalmazó bányavizekből is keletkezhet termésrész.

A Cu szulfidjai és kettős szulfidjai

A kalkozin: Cu_2S , hidrotermális, vasban szegény rézérctelepekben keletkező fontos rézászvány. Észak-Rodéziában, továbbá Butte Montanában (USA) a rézérctelepekben ismeretes gyakorlati jelentőségű előfordulása.

A covellin: CuS . Kristályrácsában egy és két vegyértékű rézionok is előfordulnak. Elsődlegesen ritkán keletkezik, inkább egyéb réz-szulfidok másodlagos mállási termékeként, az oxidációs és cementációs zónában jelenik meg. A feltételezések szerint a réz-szulfátos oldatokból különböző szulfidok hatására keletkezhet, például a következő egyenlet szerint:



A bornit: Cu_5FeS_4 . Gyakori rézércászvány, primer érctelepekben kontakt-pneumatolitosan vagy hidrotermálisan keletkezik. Így a bisbee-i (Arizona állam) réztelepben, Butte Montanában (Egyesült Államok) primer módon, a mansfeldi rézpalában viszont másodlagosan jelenik meg.

A kalkopirit: CuFeS_2 , a bornit mellett a legfontosabb és legelterjedtebb rézászvány. Keletkezése elsődleges és másodlagos ércképződési folyamatokhoz is kapcsolódhat. Fontosabb, gyakorlati értékű előfordulásai: Cornwall (Anglia) gránithoz kapcsolódó ércesedés, Minas de Rio Tinto (Spanyolország) katartermális ércesedés, Kola-félsziget (Szovjetunió) utómagmás ércesedés, Kazahsztan (Szovjetunió) másodlagos ércesedés homokkőben.

Tetraedrit és tennantit: Cu_3SbS_3 és Cu_3AsS_3 , a fakóérc-féleségek csoportjába tartozó ásványok. Keletkezésükre a hidrotermális ércesedés a legkedvezőbb, de kontaktpneumatolitós ércesedésben is létrejöhetnek. Képződésük a vasszegény $\text{Cu}-\text{As}$ telepekben gyakori. A már említett Butte Montana-i rézérctelepben gyakorlati fontosságú ásványok. Ásványtani érdekességű előfordulásaikkal a környező országokban is találkozunk [pl. Capnic (Románia), Rožnava és Gelnica (Csehszlovákia)] sőt a mátrai ércesedésben is találkozhatunk velük.

A Cu oxidja, karbonátja és szulfátja

Kuprit: CuO , vörösrézércnek is nevezik. Másodlagos ásványként a rézérc oxidációs övében fordul elő. CO_2 hatására malachittá alakul át.

Malachit: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Keletkezése a rézérctelepek oxidációs zónájában a réz-szulfát-tartalmú oldatok és karbonátok kölcsönhatása révén értelmezhető. Meglehetősen gyakori ásvány.

Azurit: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Keletkezése hasonló, mint a malachité. Előfordulása valamivel ritkább. Mélykék színe a réztelepek prospekciójánál jó szolgálatot tesz a geokémikusnak.

Kalkantit (rézgálic): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A szulfidos rézérc kékesszöld színű, üveges fényű oxidációs terméke. Vízben jól oldódik, így a bányavizekben oldott állapotban található. Ha a vándorló rézszulfátos oldat magasabb pH-jú

környezetbe kerül, akkor változó összetételű, bázisos Cu-szulfátok képződnek és kevésbé oldékonyakká válva részben kicsapódnak. Száraz területeken a réz-szulfát kristályok kristályos, szemcsés halmazokban kiválva jelennek meg.

Alárendeltebb mennyiségben és jelentőségben a réz foszfátjai, arzenátjai, molibdátjai, vanadátjai, volframátjai is előfordulhatnak a réztelepek oxidációs zónájában.

A réz fontosabb telepei

A primer, főként szulfidos rézérctelepek mellett az utóbbi időben jelentőségükkel előtérbe léptek a „rétegtani szintekhez kötött” réztelepek. Az előbbi, összefoglaló névvel megjelölt teleptípust genetikai szempontok alapján J. W. BOGDANOV (1962) a következőképpen osztályozta:

A) Üledékes telepek.

I. típus: rézpalák (üledékes diagenetikus telepek).

II. típus: réz-homokkövek (katagenetikus—diagenetikus telepek).

B) Metamorfizált üledékes telepek.

I. típus: regionalmetamorfózissal létrejött telepek.

II. típus: kontaktmetamorfózissal létrejött telepek.

A világ rézérckészletét 1965-ben 200 millió t-ra becsülték (fémrézben megadva). A készletekben csak a 0,5%-nál több Cu-tartalmú telepeket vették figyelembe.

A világ réztermeléséhez — mely körülbelül évi 5 millió tonna — a legnagyobb arányban az Egyesült Államok járul hozzá (1963-as adat szerint 1 100 000 t-val), a második helyen a Szovjetunió áll (évi 700 000 t), majd Chile, Észak-Rodézia, Kanada és Kongó következik. Ausztrália és Japán, kb. 100 000 tonnával, a nagy réztermelő országok sorának végén áll.

„A sztratifráiai szintekhez kötött” telepek közül gyakorlati szempontból a legjelentősebbek a Zambiában és Katangában találhatóak. A közép-európai telepek közül ide tartozik a mansfeldi klasszikus előfordulás, de újabban Lengyelországban és Jugoszláviában is vannak termelésre érdemes üledékes rézérctelepek. [Megjegyzendő azonban, hogy S. LISIAKIEWICZ (1969) szerint a Szudéta-vonulatban talált réztelep hidrotermális eredetű.]

A réz felhasználásának széles területei annyira közismertek, hogy ehhez már sok hozzátenni valónk nincs. Tudjuk, hogy jelentősége már a régi emberi kultúrákban is minden más fémnél nagyobb volt. Több évtizedes távlatban a réz iránti igényt lassan, de egyenletesen növekvőnek ítéldhetjük, bár a legutóbbi években erőteljes áringadozásokat tapasztalhattunk. Jelenleg a nagy tisztaságú réz ára kb. 5 dollár/kg.

A Cu-prospekció módszerei

A réz a közepes mobilitású elemek közé tartozik, így a prospekciója a szokásos talajmetallometriai, hidrometallometriai és patakhordalék-módszerekkel eredményes lehet. Érzékeny analitikai kimutathatósága a prospekciót nagymértékben megkönnyíti.

E z ü s t

Határozottan szulfokalkofil jellegű elem. Termésfémként ritkábban fordul elő, a leggyakoribb ásványai a szulfidok. Földkéregbeli gyakorisága igen kicsi (kb. 0,1 g/t). A magmás kőzetekben, de az üledékes és metamorf kőzetekben való előfordulásáról is sokáig meglehetősen hiányosak voltak az adataink. Ennek fő oka az, hogy az ezüst koncentrációja a kőzetekben igen kicsi lévén, a régebbi meghatározási módszerek pontossága nem volt kielégítő. Újabban neutronaktivációs eljárással (MORRIS és KILLICK, 1960) az analízis pontosságát nagymértékben sikerült növelni. Két japán szerző, HAMAGUCHI és KURODA (1959) még nem az aktivációs elemzéssel, de nagyon gondosan végrehajtott elődúsítás utáni vizsgálattal mintegy 90 különböző magmás és üledékes, hazájukból származó kőzetminta ezüsttartalmát határozta meg. Eredményeikből kiszámították a főbb kőzettípusok átlagos ezüstkoncentrációit. Eredményeik mind a *Turekian—Wedepohl*-, mind a *Vinogradov*-féle adatokkal jó összhangban vannak, így valószínűleg az átlagszámításoknál a japán adatokat is figyelembe lehetett venni.

A gyakorisági adatokból az látható, hogy a magmás kőzetek közül leginkább a bázisos kőzetekben (diabázok, gabbrók) dúsul, de ez a gyakorisági maximum nem nagyon éles, mert a diabázokban mért átlagos Ag-tartalom (0,11 g/t) mindössze kétszerese a gránitokban mért átlagnak (0,046 g/t).

Az ezüst gyakorlati szempontból legfontosabb előfordulásainak két fő típusa van: a) szulfidos ércekben, főként a galenites és antimonites ércekben; b) ritkábban az ezüst különböző ércei önmagukban is előfordulnak és csak kevés idegen ércásvány (főként antimonércek) kíséri őket. Az utóbbi típus inkább az effuzív kőzetekkel kapcsolatban jelenik meg.

A galenit az ezüstöt a kristályrácsban rejt, erre módot ad a Pb—S és Ag—S rácsion-távolságok közeli hasonlósága is. Az ezüst a csekélyebb képződési hőmérsékletű hidrotermális ércásványok között gyakoribb. Megjelenik — mint majd később látni fogjuk — az arany-telluridokban is. A szulfidos ércek oxidációs zónájában Ag_2S -ből AgSO_4 keletkezik. Az AgSO_4 oldódik és leszivárogva a cementációs övbe ott redukálódik, és fém-ezüst, szulfid, esetleg halogénid alakjában kicsapódva felgyülemlik.

Az Ag fontosabb ásványai

Az ezüst ásványai a rézásványokhoz hasonlóan szintén elsődleges vagy másodlagos módon jöhetnek létre. Itt sem lehet az ásványokat a genetikájuk alapján csoportosítani, mert a legtöbb ásvány többféle módon is keletkezhet.

Argentit: Ag_2S , az egyik legfontosabb ezüstásvány, mely hidrotermális telepekben, az arany—ezüst formáció teléreiben jelenik meg. Az érctelepek cementációs zónájában is feldúsulhat, ilyenkor a kiválás ritmikus jellegét az ásvány belső öves felépítése is tanúsítja. Az argentitnek 179 °C alatt keletkező α -módosulatát *akantitnak* nevezik.

Argentopirit: AgFe_2S_3 , gyakran előforduló, de mennyiségében rendszerint nem jelentős kettős szulfid. Hidrotermális hatásra keletkezik.

Pirargirit: Ag_3SbS_3 , sötétvörös színű érc; az epitermás szakaszban gyakori

ezüst- és antimon tartalmú kettős szulfid, különösen az ólom-cink telérekben gyakori. Gyakorlati szempontból is jelentős ásvány.

Proustit: Ag_3AsS_3 , világosvörös színű érc, felépítésében a pirargirithez hasonló ásvány, csak az antimon helyett arzénnel képzett kettős ezüst-szulfid. Előfordulási módja is hasonló a pirargiritéhez, de kisebb gyakoriságú.

Miargirit: AgSbS_2 , az epitermás nemesfém telérekben előforduló kettős szulfid. A pirargiritnél kevésbé gyakori ásvány.

Jalpaid: Ag_3CuS_2 , a szulfidos érctelepek cementációs övében található kalkozinnal és argentittel együtt.

Stromeyerit: CuAgS , gyakori ásvány, de általában csak kis mennyiségben szokott előfordulni. Leginkább a rézérctelepek cementációs övében található (pl. a chilei és perui rézbányákban).

Az eddigiekben felsorolt ásványok szulfidok voltak, ezeken kívül az ezüst halogénidjei érdemelnek még említést:

Kerargirit (vagy kloro-argirit): AgCl , ezüsttartalmú érctelepek (pl. Mexikóban, Chilében) oxidációs övében, száraz éghajlat mellett keletkező ásvány. Gyakorlati jelentősége viszonylag csekély.

Bromargirit: AgBr , keletkezése hasonló a kerargiritéhez. Meglehetősen ritka ásvány.

Embolit: AgClBr az előbbi két ásvány izomorf elegyeként jöhet létre és néha nagyobb tömegekben is található. Szintén az ezüsttartalmú érctelepek oxidációs övében fordul elő.

Az Ag fontosabb előfordulásai

Az ezüst gyakorlatilag hasznosítható előfordulásai két csoportba sorolhatók. Az első csoport kifejezetten az ezüsttelepek csoportja, ahol az ezüst különböző szulfidásványai az uralkodóak, az egyéb ércásványok csak járulékos kísérők. Az ismert ezüstérctelepeknek körülbelül 1/4-e tartozik e csoportba. A második csoportban az ezüst csak járulékos fémként jelenik meg, főként ólom- és rézércek mellett. Mindkét típus hidrotermális eredetű.

Az ezüsttelepek 70%-a az amerikai kontinensről származik, de ezüstbányászat a világ nagyon sok helyén folyik, rendszerint ólom- vagy rézbányászattal együtt.

Gyakorlati szempontból a legfontosabb ezüstbányák közé tartozik a mexikói El Potos-i bánya, ahol ólom- és rézérctelepekben kísérőként ezüstásványok is jelentős mennyiségben fordulnak elő. Jelentős a kanadai Ontario környéki ezüstbánya, ahol argentit, sőt termésezüst és különböző kettős ezüst-szulfidok jelentős mennyiségben találhatóak. Az Egyesült Államok több érctelepe (pl. Sunshine bánya, Idaho állam; Tintic bánya, Utah állam; Comstock bánya, Nevada állam) tartalmaz jelentős mennyiségű ezüstöt, főként galenit mellett.

Az Ag-prospekció módszerei

Az Ag prospekciója rendszerint az ólom- és cink- vagy réz- és a bizmut-kutatással együtt történik, hiszen előfordulása az említett fémek érceihez társul. Az ezüst az értelepek oxidációs övében szulfát alakban oldható állapotban mozgékonyvá válik, de más környezeti hatásokra képződő kloridja, szulfidja, karbonátja gyengén oldódik, így a mobilitása is kicsi lesz, tehát a teleptől távolabb ezüstnyomokat ritkábban találhatunk. Az ezüst ditizonnal vagy színkép-analitikai eljárással ha nem is nagyon pontosan de kielégítő érzékenységgel kimutatható, 0,1 g/t Ag már rutinszerűen is meghatározható. Ez a tény az ezüst kisebb mozgékonyága ellenére is, lehetővé teszi talajmetallometriai vagy hidrometallometriai prospekcióját.

Az ezüst világgazdasági adatai

Az ezüst felhasználása az emberi kultúra régebbi történetében is szerepel már. Ékszerek, használati és dísz tárgyak, pénzürmék gyártására főként fém alakban, többször ötvözőként, régebben is és ma is alkalmazzák. Sóinak a fényképezésnél és a gyógyászatban is van szerepük, de ez a fémes felhasználáshoz képest mennyiségben nem nagyon jelentős (kb. 15–18%).

Az ezüsttermelés kis ingadozásoktól eltekintve lassan, következetesen emelkedő irányzatú. Számszerű adatokkal a termelés emelkedése így jellemezhető: 1950-ben a világtermelés kb. 5700 tonna volt, 1960-ban 6300 tonnára nőtt, vagyis a termelés 10 év alatt mintegy 10%-kal emelkedett.

Az ezüst világpiaci ára 41,5 dollár/kg. Ez 1965-ös adat, azóta nyilván az ár megnőtt. (Belföldi ár kb. 2500 Ft/kg.)

A világ ezüsttermeléséből sorrendben a legnagyobb részt Mexikó, Kanada, USA, Szovjetunió, Peru, Ausztrália vállalja. A világtermeléshez hozzájárulnak még: Japán, Kongó, Bolívia és a Német Demokratikus Köztársaság (Érc-hegység).

A r a n y

Az Au-ot a sziderofil elemek közé soroljuk, de kalkofil jelleget is mutat, ezért átmenetet képez e két geokémiai csoport között.

VINOGRADOV szerint földkéregbeli átlaga 0,0043 g/t. Előfordulásáról a különböző kőzettípusokban — hasonlóképpen, mint a platinafémeknél — meglehetősen hiányosak voltak az ismereteink. Ennek oka az elemző módszerek érzéketlenségében keresendő. Az arany meghatározására évszázados módszernek számít az ólommal való olvasztásos—tűzi eljárás, ami pontosságban kielégítő, de érzékenységben nem, mert 0,5 g/t Au-tartalom mérésére már nem alkalmas. Mivel a földi kőzetekben az arany általában 0,001 g/t és 0,01 g/t közé esik, így érthető, hogy sem tűzi eljárással, sem közvetlen színképgerjesztéssel nem lehetett kellő számú elemzési eredményhez jutni. Jelentős módszertani fejlődést jelentett mintegy 15–20 év előtt a neutronaktivációs elemzés alkalmazása a kőzetek aranytartalmának meghatározására. Ez a módszer az arany elemzésére azért bizonyult különösen alkalmasnak, mert az Au-nak termikus neutronokra igen nagy aktivációs hatáskeresztmetszete van, így az eljárás igen nagy érzékenységű, $5 \cdot 10^{-12}$ g/t aranytartalom még kimutatható.

A neutronaktivációs elemzés segítségével, különösen E. A. VINCENT és J. H. CROCKET (1960), valamint A. R. DE GRAZIA és L. HASKIN (1964) méréseiből bővültek az egyes kőzettípusok Au-tartalmára vonatkozó ismereteink.

Ismeretes, hogy néhány ritka arany-tellurid és kevert ezüst-, bizmut-arany-telluridtól eltekintve az arany a természetben főként természetállapotban fordul elő. A magmás kőzetek közül az Au inkább a kevésbé savanyú kőzetekben mutat gyenge dúsulást, a bázisos kőzetek aranytartalma kb. 2–3-szorosa a savanyú kőzetekben található aranykoncentrációnak. Néhány szórványos adat alapján úgy tűnik, hogy a mélytengeri bazaltok aranyban viszonylag gazdagabbak. Az arany — feltevések szerint — a magmában jelen volt és az ásványok kiválásakor azokba szórt formában, töltés nélküli atomos állapotban épült be. Az arany magas ionizációs potenciálja az akadály annak, hogy akár Au^+ , akár Au^{3+} alakig könnyen oxidálódhasson. Ilyen rendkívüli oxidatív környezet a természetben aránylag ritka, ezért a finoman eloszlott arany a legtöbb geokémiai folyamat alatt változatlanul atomos állapotban marad.

Exogén körülmények között az arany S^{2-} -nel, vagy Cl^- -ral stabil komplex képzésére képes és ebben a formában oldva szállítható.

A maradékmagmából történő kiválások gyakorlatilag is hasznosítható Au-koncentrációkat tartalmazhatnak. Pneumatolitos, kataternás oldatok sokszor eredményeznek aranydúsulást. Gyakori koncentrációi találhatók fiatal szubvulkáni képződményekben. Ezekben az aranyat hidrotermális oldatok szállítják, rendszerint ezüsttel együtt. SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) rámutatott arra, hogy a fiatal aranyelőfordulásokra rendszerint az jellemző, hogy legtöbbször olyan vulkáni területen fordulnak elő, ahol dácit és riolit váltakozik az andezittel, vagyis ahol a magmás elkülönülés jelentékeny, és mód van az arany többszörös differenciációjára és az ezzel járó begazdagodásra. Ezekre az aranyelőfordulásokra jellemző, hogy — ellentétben az idősebb aranyformációkkal — az aranyat jelentős mennyiségű ezüst is kíséri. Gyakori kísérője még az Sb és az As, a Cu, Pb és a Zn, továbbá a Te.

Az exogén körülmények között történő oldatos aranszállítás is vezethet aranydúsuláshoz. Az erősen oxidált, savanyú oldatok lefelé szivárogva redukálódnak és az arany az oldatból fémes alakban kiválik. Ily módon az arany a cementációs övben fémes arany alakjában megjelenhet.

Mechanikai begazdagodás útján torlatos aranydúsulások keletkezésére is van lehetőség.

Az üledékes kőzetek aranytartalmáról még napjainkban is viszonylag kevés ismeretünk van. A mészkövekben az átlagos Au-tartalom 0,0025 g/t, körülbelül ugyanennyi a homokokban is, az agyagokban ennek kb. kétszerese. Kiemelkedő a melegésvői vörösayagok aranykoncentrációja.

Az Au ásványai

Említettük már, hogy az arany főként *termésállapotban* fordul elő és nemesfém jellegének megfelelően ezt az állapotot nagyjából meg is tartja.

A természetes vagy fémes arany megjelenési módja kétféle lehet: vagy primer módon utómagmás folyamatok ásványtársulásaiban „telérary”-ként jelentkezik, vagy másodlagos módon, az ércesedett kőzetanyag elmállása révén torlatosan dúsul.

A primer módon keletkező természetes arany az utómagmás folyamatok két

szakaszában is előfordulhat: *a)* nagyobb hőmérsékletű, pneumatolitos, katatermális folyamat révén, főként pirites, arzenopirites, antimonitos társulásban; *b)* hidrotermális telérekben, melyekben gyakoriak a fémes arany mellett az arany-telluridok is.

Az arany telluridjai a következők:

Kalaverit: AuTe_2 , rendszerint kevés ezüstöt tartalmazó arany-tellurid. Hidrotermális szubvulkáni telérekben gyakori ásvány, ezért gyakorlati jelentősége is figyelemre méltó.

Krennerit: AuAgTe_2 , ezüsttartalmú tellurid-változat, a kalaverittől eltérő kristálmódosulatban jelenik meg. Gyakorisága a kalaveriténál kisebb.

Szilvanit: AuAgTe_4 , tulajdonképpen az arany-tellurid és ezüst-tellurid kettős ásványa. Ez az egyik leggyakoribb tellurid. Mind a szubvulkáni, mind az intruzív hidrotermális aranyércesedésben jelentkezhet.

Egyéb említésre érdemes aranyásvány az érctelepekben nem gyakori, csupán néhány természetes ötvözetéről kell említést tennünk, ilyenek a *kuproaurid* (Au, Cu) és az *elektrum* (Au, Ag).

Az Au fontosabb előfordulásai

A világ legfontosabb aranytelepeit H. SCHNEIDERHÖHN (1962) genetikai alapon a következőképpen csoportosította:

A Dél-Afrikában levő witwatersrandi telep a világ aranytermelésének kb. 33%-át nyújtja. Genetikáját tekintve idős, torlatos kvarctelep.

A Szovjetunió telepei, melyek a világtermelésnek mintegy 14%-át képezik, részint mélységi katatermális, részint fiatal torlatos telepek.

Kanada a világ aranytermelésének 13%-át nyújtja, részint idős hidrotermális telepek, részint mélységi pneumatolitos telepek fordulnak elő.

USA a világtermeléshez 11%-kal járul hozzá, telepeiben úgyszólván az összes genetikai típusok képviselve vannak.

Az arany eddig ismert hazai előfordulásai a fiatal hidrotermális, szulfidos ércesedésekhez (Pb—Zn—Cu-ércek) kapcsolódnak. Régebben ismert, de ma már nem hasznosított a Telkibánya környéki aranyelőfordulás, ahol kvarc-telérekben és kvarcos—szulfidos telérekben nyerték ki.

A mátrai ércesedésre vonatkozó irodalmi adatok szerint a recski rézszínpor 15 g/t, a gyöngyösoroszi ólomszínpor 50 g/t Au-t tartalmaz (kb. 10 év előtti adat). NAGY B. vizsgálatai szerint a Börzsöny hegységi ércesedésben, az arzenopirites ércanyagban figyelemre méltó aranytartalommal kell számolnunk. Kísérő elemei a fő ércképző elemeken (Pb, Cu, Zn, As, Bi, Co, Ag) kívül az In, Hg és Se.

Az Au-prospekció módszerei

Az aranytartalmú ércesedés felismerésére a legnagyobb segítséget az arany geokémiája és teleptana nyújtja, mert ezek alapján vált ismeretessé, hogy milyen ásványparagenezisben és milyen teleptípusban érdemes keresni.

Talaj-geokémiai és hidro-geokémiai módszerekkel az aranyprospekció nem ígérkezik eredményesnek. A prospekció lehetőségének ugyanis az szab határt,

hogy az Au kevésbé mobilis, így az egyébként is kis aranytartalmú telepből a környezetbe nem kerül analitikai módszerekkel könnyen kimutatható mennyiség. Arany oldatos szállítására csak rendkívül ritka környezeti körülmények között van mód. Erre vonatkoznak P. L. CLOKE és W. C. KELLY (1964) modellkísérletei. Megállapításaik szerint oxidatív környezetben alacsony pH mellett és sok kloridion jelenlétében az arany kloridkomplex alakban oldhatóvá válik. Mivel ez a lehetőség ritkán valósul meg, az Au-oldatok szállítására nem nagyon számíthatunk. Az aranyprospekció érdekében célravezetőbb indikátorelemek keresése. Indikátorként használható az As, Sb, Zn, Cu, Pb és Ag, mert ezek valószínűsíthetők az aranytartalmú telep közelségét.

Az Au világgazdasági adatai

Az aranyat az emberiség évezredek óta igen nagyra értékeli és bizonyos korokban a gazdagság és hatalom jelképének tekintették. Értékét kémiai passzivitása, tehát korrózióállósága, ebből következően maradandó fénye és könnyű megmunkálhatósága adta meg. Ékszerek, dísz tárgyak készültek belőle már az egyiptomi kultúrákban, de készülnek ma is. Pénzek előállítására is alkalmazták. Aranyért más kincset lehetett cserélni, csereértékével lehetett valódi értékét felmérni.

Mintegy 200 év óta az ipar is felhasználja az aranyat. Felhasználhatóságának alapja mindig a korrózióállósága. Így pl. a normál súly-etalont valamikor aranytömbből készítették, nem kellett tartani attól, hogy oxidáció révén súlya megváltozik. Újabb alkalmazási területei közül a fogászatot is kiemelhetjük. Az elektromos ipar fontos érintkező helyeket aranyozással lát el. Használja az üveg- és porcelánipar, a gyógyászat stb.

Az arany világtermelése kb. évi 1700 tonna (1965). Kilogrammjának ára 1967-ben 1500 dollár volt, világpiaci ára az utóbbi években emelkedő tendenciájú.

C i n k

A Zn uralkodóan kalkofil jellegű elem, de a litoszféra legfelső zónájában oxifiliát is mutat. Szulfidásványa csak egy van (két módosulatban), de oxigén, karbonát, szulfát stb. ásványainak száma nagy, ezek a cinktelepek oxidációs övében jönnek létre. Szilikátos kőzetekben a cink nyomelemként, szórt formában található, a ferrovasat, mangánt és magnéziumot tartalmazó kőzetképző ásványokban az említett elemek helyettesítőjeként a rácsba is beépülhet. Ennek eredményeként cinknyomok főként a magnetitben és az ilmenitben találhatók. A Zn gyakorisága bázisos kőzetekben nagyobb, mint a savanyú magmatitokban.

Földkéregbeli gyakorisága alig nagyobb a rézénél, de szulfofil jellege miatt a szulfid-fázisban feldúsul, telepeket képez, így a ritkaelemek általában szokásos definíciója értelmében — a fogalom bővítése nélkül — nem volna ide sorolható.

A hidrotermális érctelepeknek a ZnS rendszerint egyik fő ércásványa. E telepekben a szfalerit leggyakoribb kísérője a galenit. Kontakt képződményekben főként mészkővel való érintkezés esetén a ZnS gyakran ipari koncentrációra dúsul.

A Zn fontosabb ásványai

Szfalerit: ZnS , a leggyakoribb cinkásvány. Ritkán található kémiaiilag tiszta állapotban, mert a Zn-et főként Fe, de Mn, Cd, Ba is helyettesítheti. A vasmentes szfalerit világos mézsárga árnyalatú, de minél több benne a vas, annál sötétebbé válik a színe. A vastartalomban igen gazdag, feketés színű szfaleritváltozatot *marmatitnak* nevezik.

A szfaleritnak β -módosulata a *wurtzit*, mely metastabil jellege miatt ritka ásvány és a hidrotermális ércképződésnél az erősen savanyú oldatokból az ércképződés késői szakaszaiban válhat ki. A legújabb vizsgálatok arra utalnak, hogy a módosulatbeli különbségeken kívül a kémiai összetételükben is van csekély eltérés. L. B. PANKRATZ és E. G. KING (1965) igen pontos elemzésekkel megállapította, hogy a szintetikus előállított szfaleritben a S:Zn molarány 1,001 és 1,004 között változik, a wurtzitban pedig 0,995 és 0,998 között, vagyis a szfaleritben minimális Zn-hiány, a wurtzitban pedig minimális S-hiány van. Hasonló megállapításra más szerzők is jutottak természetes ásványok vizsgálatánál is, bár ismételt felmerült a gyanú, hogy az eltérések csak a kémiai elemzések pontatlanságaiból származnak. B. J. SKINNER, P. B. BARTON és G. KULLERUD (1959) megfigyelte, hogy a szfalerit és cink-oxid keverékét vákuumban 1000 °C-ig hevítve mesterséges wurtzitot lehet előállítani. Ebből arra következtettek, hogy a cink-oxid jelenléte módosíthatja e két ásvány 1020 °C-os inverziós hőmérsékletét.

A szfalerit—wurtzit egyensúlyra vonatkozóan legújabban S. D. SCOTT és H. L. BARNES (1972) végzett modellkísérleteket. A probléma bonyolultságát és nem kielégítő lezárását mutatja, hogy e témához a kutatók még napjainkban is vissza-visszatérnek.

A szfalerit hidrotermális előfordulása sokszor olyan tömeges, hogy még a járulékos elemek (Cd, In, Ga) kinyerése is kifizetődő. Teléresen és metaszoematikusan is, tehát széles hőmérsékleti tartományban képződhet. Csaknem minden ólomérctelep szfaleritet is tartalmaz. Gyakori, hogy az ólom és a cink szulfidja belső elegyet is képez. A cink szulfidos alakban szapropeál képződményekben szerves anyagot tartalmazó iszapokban, a jelen levő H_2S hatására feldúsulhat. Ily módon néhány helyen jelentősebb ZnS -koncentrációzás történt és kinyerése kifizetődő (pl. Mount Isa, Ausztrália).

A kőzetek mállásakor a cink oldatba megy, majd ezután karbonátok, szilikátok, foszfátok alakjában újra kicsapódhat. Az így keletkező ásványok közül említünk néhány jelentősebbet.

Smithsonit (cinkpát): ZnCO_3 , szfalerittelepek oxidációs övében gyakran jelentős méretekben felszaporodik, kinyerése kifizetődő (pl. Bleiberg).

Hydrocinkit: $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, a cinkpátból utólagosan keletkezik, a cinkérccek oxidációs övében szintén megtalálható.

Goslarit (cinkgálic): $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, a szfaleritből képződik az oxidációs övben.

Willemit: Zn_2SiO_4 , előfordul metaszoematikus cinkérctelepekben, de leginkább a kontakt telepekben gyakori ásvány (pl. Franklin-bánya, New Jersey államban).

Hemimorfit: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a cinkérctelepek másodlagos ásványai között jelentős szerepet tölt be és smithsonittal együtt szokott előfordulni.

Hopeit: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, szintén másodlagos cinkásvány, mely hemimorfit és smithsonit mellett található.

Cinkit (vöröscinkérc): ZnO , a már említett kontakt metasztatikus eredetű Franklin-bányai előfordulás cinktartalma ipari jelentőségű. Más helyen is előfordul, de nem termelhető mennyiségben.

Ez a felsorolás csak a tisztán Zn-et, mint kationt tartalmazó ásványok nagy részét tartalmazza, a természetben azonban számos összetett ásványa fordul elő, ilyen pl. a *gahnit* (cinkspinell): ZnAl_2O_4 , mely nagyobb mennyiségben cinkittel és willemittel együtt szintén a Franklin-bányában fordul elő. Valamennyi összetett cinkásvány felsorolására nem térhetünk ki.

A Zn fontosabb előfordulásai

Cinkércbányászat a világ nagyon sok helyén folyik, ezekből csak a legismertebbeket és leggazdagabbakat említjük meg:

Joplin, Missouri állam (USA), mészkőüregekben képződött, hidrotermális eredetűnek tartott szulfidos telep.

Franklin, New Jersey állam (USA), oxidált és metamorfizált telep, melyben másodlagos cinkásványok tömegesen előfordulnak.

Sullivan bánya, Kanada, magas hőmérsékletű hidrotermális szulfidos képződmények prekambriumi kvarcitokban. A szfalerit galenittel és pirittel társul.

Broken Hill, Ausztrália, magas hőmérsékletű hidrotermális telep.

Mount Isa, Queensland, Ausztrália, fekete palákban felhalmozódott cink-szulfidos telep.

Tarnowskie Góry, Lengyelország DNy-i részén, alacsony hőmérsékletű hidrotermális, szulfidos ólom-cinkérctelep.

A közép-európai és ezen belül a Kárpát-medencében található ólom-cinkérctelepek mindenki előtt ismeretesek, felsorolásuktól eltekintünk.

A Zn gazdasági adatai

A cink felhasználása az iparban széles körű és közismert. Főként ötvözőként használják és rozsdamentesítés céljából horganyzásra.

A világ termelése lassan, de egyenletesen emelkedő irányzatú. 1960-ban a termelés elérte a 3 millió tonnát (fém Zn-re számolva). A világtermeléshez az Egyesült Államokon kívül a Szovjetunió és Kanada járul hozzá jelentékeny cinkmennyiséggel, mindhárom ország 1960-ban kb. 400 ezer tonnát termelt. A világtermelésben a negyedik és ötödik helyen Mexikó és Ausztrália áll. Ezután Japán, Peru, Spanyolország, majd a Német Szövetségi Köztársaság következik.

A cink világpiaci ára a fém tisztaságától függ. A nagytisztaságú Zn-gyártmány ára 1968-ban 179 Ft/kg volt.

A Zn-prospekció módszerei

A rejtett érctelepek felkutatására szolgáló talajmetallometriai módszerek a Zn-ércek esetében főként csak közvetett eljárásként használhatók. A Zn nagyobb mobilitása és szóródása miatt ugyanis az érctelep körül kialakuló anomáliaudvarban a Zn-koncentráció nem jelentkezik olyan határozottan, mint pl. az ólom-, esetleg az Ag-, vagy Cu-dúsulás. Mivel azonban a cinkércek ritkán fordulnak elő ólomérc nélkül, így az ólomtartalmú anomáliaudvarok a cinkérctelepek közelségére is felhívhatják a figyelmet.

Ha a cink migrációja agyagos kőzetben történik, főként, ha montmorillonit tartalmú az agyag, akkor a Zn adszorbeálódik és nem szóródik nagyobb távolságra. Ilyen esetben a közvetlen Zn-prospekció is eredményes lehet. Hasonló módon fel kell figyelniünk a talaj szervesanyag-tartalmának Zn-megkötő képességére is.

Geobotanikai prospekció szempontjából említésre érdemes, hogy egyes növényfélések cinkérctelepek közelében burjánzanak és az érctelep felkutatói számára nyomjelzőként szolgálhatnak. Ilyenek pl. a cink-viola (*Viola calaminaria*) és a *Thlapsi calaminarium* nevű, inkább csak Európában honos növények. Amerikában cinktelepek környezetében különféle ambrozia variétásokat figyeltek meg.

K a d m i u m

A kadmiumra vonatkozó geokémiai ismereteink még napjainkban is hézagosak, az irodalmi adatok nemegyszer ellentmondóak. A nehézség talán abból is adódik, hogy a Cd pontos analitikai meghatározása — különösen néhány évvel ezelőtt — a laboratóriumok számára problémát jelentett.

Már régebben is helyesen értelmezték a kadmium viselkedését a magmafolyamatok alatt. Újabban E. A. VINCENT és L. I. BILEFIELD (1960) vizsgálatai is megerősítették a régebbi megállapításokat. Szerintük a skaegardi intrúzió kristályosodási folyamatának különböző szakaszaiban a Cd gyakorlatilag teljesen a folyékony maradékmagmában marad és csak az utolsó kiválások kőzetanyagában jelenik meg. Ahol a magmás kőzetekben megtalálható, ott főként titántartalmú magnetitok, vasban dús olivinek és a piroxének rejtik. VINCENT és BILEFIELD megfigyelése szerint a Ca^{2+} -hoz igen hasonló ionmérete ellenére sem helyettesíti azt a rácsszerkezetekben, így a plagioklász-szerkezetbe sem lép be. Vannak azonban olyan esetek, ahol számolni kell a $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ helyettesítéssel, így a kadmium dúsulását — pl. egyes karbonátitokban — csak ezzel a helyettesítéssel értelmezhetjük.

A kadmium a hidrotermális fázisban dúsul. Az elsőként kivált szulfid-ásványok azonban nem tartalmazznak sok Cd-ot. A kadmium viselkedése és dúsulási hajlama ebben a fázisban a Zn-re emlékeztet, megjelenése is főként a ZnS-ásványokhoz kapcsolódik.

A szfaleritek és wurtzitok genetikája, képződési hőmérséklete, egyéb járulékos elemtartalma és Cd-koncentrációja közötti összefüggésre vonatkozóan ismeretes ugyan néhány vizsgálati adat, de ezek nem mindig egybehangzóak.

I. OFTEDAL (1940) szerint a keletkezési hőmérséklet és a Cd-tartalom határozottan összefügg. A mezo- és epitermális szfaleritek Cd-tartalma a legjelentékenyebb.

M. FLEISCHER (1955) szerint ellenben a szfaleritek Cd-tartalma független

a képződési körülményektől, ugyanis nem talált egyértelmű korrelációt a képződési hőmérséklet és a Cd-tartalom között. Megfigyelése szerint a sávos ki-fejlődésű szfaleriteknel a világosabb színű övekben több a Cd, mint a vasban dús, sötétebb színű övekben.

C. HARANCZIK (1960) egymást követő szfalerit-generációk Cd-tartalmát vizsgálta, és úgy találta, hogy a későbbi generációkban dúsul a Cd. A megjelenési forma szerint is változik a Cd-tartalom, a „jégvirág” szövetű wurtzit—szfalerit változatban találta a legtöbbet.

A. MOOKHERJEE (1926) az epihidrotermális oldatokból lecsapódó ZnS—CdS-rendszerek megoszlási tényezőit vizsgálta egyszerűsített modellek segítségével. Megfigyelései szerint a kristályosodó szfaleritek Cd-koncentrációja a hidrotermális oldat kloridion-tartalmától és a hőmérséklettől függ. E két tényező együttes hatásának eredője befolyásolja a létrejövő Cd-koncentrációt. A kloridionok befolyását azzal magyarázza, hogy a Cd és Zn kloridkomplexeinek stabilitása erősen eltérő. Maximális Cd-koncentráció azokban a szfaleritekben várható, melyek kb. 90 °C-on, 2—3 M NaCl-tartalmú hidrotermális oldatokból keletkeztek.

S. T. BADALOV és M. R. ENIKEEV (1959) megfigyelései szerint a cinkszulfidok kadmiumtartalma függ a teleptípustól és a kísérő ásványtársaságtól, de kevésbé függ a szfaleritek vastartalmától.

Az egyes szerzők megállapításai között mutatkozó ellentmondások azt igazolják, hogy az eddigi vizsgálati adatok száma még nem elegendő ahhoz, hogy a szfaleritek Cd-tartalma és keletkezési körülményei közötti összefüggést egyértelműen értékelhessük.

Ritkábban a galenitekben is találunk kadmiumnyomokat, különösen a magasabb hőmérsékletű érc kiválásokban.

A Cd ásványai

Önálló Cd-ásványok ritkán fordulnak elő és inkább csak ásványtani érdekességűek. A következőket említjük meg közülük.

Greenockit: CdS, a cinkérctelepek oxidációs zónájában fordul elő, de nagyobb mennyiségben sehol sem keletkezik.

Příbramit: (Zn, Cd)S, a cinkkel alkotott kettős szulfidja, melyet az ismert csehszlovákiai lelőhelyéről neveztek el.

Kadmiumhausmannit: CdMn_2O_4 , nagy hőmérsékletű hidrotermás telérekben ritkán képződő kettős oxid.

Octavit: CdCO_3 , a cinktelepek oxidációs zónájában igen ritkán képződő másodlagos ásvány.

A Cd-prospekció módszerei

A Cd-prospekciónál figyelembe kell venni, hogy az oxidációs övben a Cd migrációs képessége a Pb-éhoz hasonló és kisebb, mint a Zn-é. A Cd geokémiai prospekciójánál figyelembe kell venni, hogy a Cd az ércetestől maximálisan 2—3 m-nyi távolságra migrál.

A Zn és Cd különböző viselkedését az oxidációs zónában az okozza, hogy

a Cd viszonylag sokkal könnyebben oxidálódik, mint a Zn, továbbá, hogy a kadmium szulfátja oldékonyabb, mint a cinkszulfát, így nehezebben is csapódik ki. Ez az oka annak, hogy az oxidációs zónában a vizes oldatokban (felszínközeli vizekben) a Zn:Cd arány a szfaleritben található átlagos arányhoz képest a Cd javára eltolódik. Találunk irodalmi példát arra, hogy hidrometalometriás vizsgálatoknál a Cd jelenlétéből következtettek arra, hogy a közelben cinkércnek kell lennie.

A Cd gazdasági adatai

A kadmium előállítása világszerte a cinkérccek feldolgozásának melléktermékeként történik.

A világtermelést 1960-ban kb. tízezer tonnára becsülték, s a termelés fokozatosan növekszik. A kadmium világtermelésének döntő része az Egyesült Államokból, Mexikóból, a Szovjetunióból, Kanadából, Belgiumból, DNY-Afrikából és Japánból került ki. Világpiaci ára kilogrammonként kb. 10 dollár.

A kadmium alkalmazása elég sokirányú. Különleges célokra készített vas- és acéltárgyak bevonására, Ni—Cd akkumulátorok előállítására, festékek készítésére használják. A reaktorteknikában mint neutronelnyelőt alkalmazzák. Neutronbefogási keresztmetszete termikus neutronokra vonatkozóan elég nagy, kb. 2400 barn. E tulajdonsága miatt az atomiparban biztonsági rudak, szabályozó rudak előállítására alkalmazzák. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a reaktorteknikában a kadmium a bór kedvező tulajdonságaival nem veheti fel a versenyt.

H i g a n y

A higany legfontosabb geokémiai jellemzője a nagyfokú kalkofilia és az igen alacsony olvadáspontjának megfelelő nagy mozgékonyság.

A *Turekian—Wedepohl*-féle gyakorisági adatok szerint a Hg átlagkoncentrációja savanyú és bázisos kőzetekben nagyjából megegyezik: 0,08—0,09 g/t. E gyakorisági adatok közzététele óta W. D. EHMANN és J. F. LOVERING (1967) neutronaktivációs elemzéssel 6 amerikai kőzet-standardminta Hg-tartalmát igen pontosan meghatározta és a 25. táblázat eredményeit kapta. Ezekből úgy tűnik, hogy a *Turekian—Wedepohl*- és hasonlóképpen a *Vinogradov*-féle átlagok kissé magasak, továbbá a bázisos kőzetek Hg-tartalma lényegesen kisebb,

mint a gránitoké. EHMANN és LOVERING szerint viszont a földkéreg Hg-átlaga valószínűleg nagyobb, mint eddig gondolták.

A Hg főként a hidrotermális fázis végső szakaszában a magmától távoli, leghidegebb, földfelszín közeli részeken dúsul. Vulkáni vidékek jelenleg is működő szolfatáráiból, hévforrásaiból a higanyszulfid egyéb ásványok társaságában

25. táblázat

A kőzet megnevezése	Lelőhely	Hg-tartalom g/t
Gránit	Westerly, Rhode Island	0,039
Granodiorit	Silver Plume, Colorado	0,021
Andezit	Guano Valley, Oregon	0,004
Tholeites bazalt	Columbia River, Oregon	0,007
Peridotit	Sonoma Co., Kalifornia	0,004
Dunit	Twin Sisters, Washington	0,004

napjainkban is kiválik, mint ahogy azt a Kaliforniában tett megfigyelések igazolják.

Régi problémája a kutatóknak, hogy miként szállíthatják a forróvízes oldatok a higanyszulfidot, mikor annak vízben való oldékonysága közismerten rendkívül kicsi. Azt a régebbi feltételezést, hogy a HgS oldhatóságát megnöveli, ha a vízben Na_2S is van jelen, K. B. KRAUSKOPF (1951) elméleti számításai megerősítették. F. W. DICKSON (1964) meghatározta a cinnabarit oldékonyságát — szobahőmérséklettől 250 °C-ig — a $\text{HgS}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ rendszerben. A kísérletek alatt a nyomást is változtatták kb. 1800 barig. A vizsgálatok szerint a cinnabarit oldékonysága állandó nyomáson és azonos Na_2S -koncentráció mellett a hőmérséklet emelkedésével ellentétesen kb. 100 °C-ig csökken, majd 100 °C-on túlhaladva egy minimum után ismét növekedik. A HgS kicsapódását a forró víz hűlésekor tehát nem az oldékonyságának csökkenése okozza, hanem a higanyszulfidot oldatban tartó Na_2S koncentrációja valószínűleg különböző felszíni hatásokra csökken (pl. CO_2 hatására is).

A Hg fontosabb ásványai

A Hg főként szulfidos alakban, kisebb mértékben termésállapotban fordul elő, a többi ásványai ritkák. Számos egyéb ásványban, pl. a fakóércben járulékként előfordulhat. A *terméshigany* rendszerint kevés Ag-t is tartalmaz. Másodlagos termékként, főként cinnabaritból és higanyfakóércből keletkezik. GOLDSCHMIDT szerint cinnabaritból ferroionok redukáló hatására keletkezhet. Az mindenesetre tény, hogy termésállapotban csak az oxidációs övben lehet létjogosultsága, mert ahol szulfid-kén van jelen, ott azonnal visszaalakul szulfiddá.

Mg—Ag-amalgám a természetben ritkán előforduló ötvözet, melyben a Hg-tartalom rendszerint 50% vagy annál valamivel több. Kétféle módosulatban ismeretes, a γ -módosulat neve *landsbergit*, és a még ritkább α -módosulaté pedig *kongsbergit*.

Cinnabarit: HgS, a leggyakoribb Hg-érc, a hidrotermális kiválások késői szakaszában képződik, a képződés hőmérséklete maximálisan 100 °C. Vulkáni vidékek hévforrásaiból is keletkezik. A Kárpát-övezetben Hg-fakóércből (schwartzit) másodlagosan képződik. A Hg-fakóérc viszont ott jön létre, ahol hipo- és mezotermális képződmények keletkeznek és ahol a cinnabarit képződésére még túl magas a hőmérséklet.

A cinnabaritot, ha meglehetősen szennyezésmentesen fordul elő, akkor színéről vörös cinnabaritnak nevezik. Ismeretes azonban egy fekete színű Hg-tartalmú szulfid is, a *metacinnabarit*. Ez tulajdonképpen egy természetes szilárd oldat, melyben különböző kationok (Hg, Zn, Fe) és különböző anionok (S, Se) fordulhatnak elő. A metacinnabaritot sokan metastabil állapotúnak tekintik és a kísérletek szerint, ha hosszabb ideig Na_2S -tartalmú vizes oldattal érintkezik, akkor cinnabarittá alakul.

Tiemannit: HgSe, ritka ásvány, egyéb szelenidek mellett fordul elő, nincs gyakorlati jelentősége.

Coloradoit: HgTe, arany- és ezüsttelluridokhoz társulva Coloradóban és Ontarióban található.

Montroydit: HgO, ritka ásvány, ritkaságának az a magyarázata, hogy

ellentétben a Zn-szulfiddal és a Cd-szulfiddal, a cinnabarit felszíni körülmények között nem alakul át oxiddá, eltekintve a szélsőségesen oxidáló körülményektől, ahol kis méretű átalakulásra mód nyílhat.

Kalomel: Hg_2Cl_2 , szintén ritka ásvány, néhol cinnabariton keletkezik, pl. a jugoszláviai és a spanyolországi Hg-telepek esetében.

A Hg gazdasági adatai

Mint említettük, a legtöbb Hg-telep alacsony hőmérsékletű hidrotermális körülmények között jött létre. A terciér vulkanizmus késői szakaszához kapcsolódva szokott megjelenni. Ipari jelentősége csak a cinnabarit-telepeknek és a terméshigany-előfordulásoknak van, többi ásványa nem jelentős.

A világ legismertebb, fontos Hg-telepei a következők:

Almaden (Spanyolország): szilur kvarcitokban cinnabarit- és terméshiganytelepek. A világ egyik legrégebbi lelőhelye.

Monte Amiata (Toszkana, Olaszország): hidrotermális eredetű cinnabaritos telepek. Szintén nagyon régi, még római kori híres előfordulás.

New Idria (Kalifornia): hidrotermális telér, cinnabarit mellett pirittal és kvarccal.

A Hg világtermelése erősen emelkedő irányzatú, 1950-ben évi 6 ezer tonna, 1960-ban több, mint 10 ezer tonna volt. A legnagyobb Hg-termelő országok: Olaszország (évi 2,5 ezer tonna), Spanyolország (évi 2,1 ezer tonna), Egyesült Államok (évi 1,3 ezer tonna), Mexikó (évi 800 tonna).

A higanyt az iparban mérőeszközök gyártásánál, a fogászatban és a gyógyszeriparban alkalmazzák.

A Hg-prospekció módszerei

A. A. SAUKOV (1946) mutatott rá először arra, hogy érctelepek környezetében a kőzeteknek az átlagosnál nagyobb a Hg-tartalma. H. V. WARREN, R. E. DELAVAUULT és J. BARAKSO (1966) szerint feltétlenül anomáliaterületnek kell tekintenünk azt, ahol a talaj Hg-tartalma eléri a 0,5 g/t-t. Agyagos vagy szerves anyagot tartalmazó talajok esetén ezt a határértéket meg kell növelnünk, mert ezekben adszorpció révén az átlagos Hg-tartalom egyébként is megnövekszik. Közeli szulfidos ércesedést lehet remélni, ha a talaj Hg-koncentrációja eléri az 1 g/t-t, és közeli higanyos ércesedésre utal a talajok 10 g/t vagy ennél is nagyobb Hg-tartalma. A higanyanomália-területen élő növények is gyűjtik a Hg-t és lehetővé teszik a Hg biogeokémiai prospekcióját.

Összegezve megállapíthatjuk, hogy a Hg-érc prospekciója talajmetallometriai és bio-geokémiai módszerekkel is eredményes lehet, sőt, mint ahogy arról a prospekciós eljárások általános ismertetésénél már szóltunk, a Hg-aureolák nemcsak higanyos ércesedés, hanem szulfidos színesérctelepek kutatása esetén is nyomra vezetők lehetnek. Példaként említettük, hogy a Tokaji-hegységben e célnak érdekében mi is készítettünk Hg-anomália térképeket és több helyen jól körülhatárolható Hg-aureolákat állapítottunk meg.

G a l l i u m

A galliumot geokémiai kettősség jellemzi; a magmás folyamatokban típusosan litofil jellegű és az alumíniummal áll szoros korrelációban, a hidrotermális folyamatokban ellenben kalkofil jellegű és a szulfidos ércekben a cinkhez kapcsolódik. Ezt a látszólagos ellentmondást, mely a Ga-on kívül néhány más elemnél is fennáll, SZÁDECZKY-KARDOSS az oxikalkofil elemcsoport felállításával oldotta fel.

A Ga típusos szórt elem, a magmás folyamatok kapcsán az Al rejti, így mindazokban a kőzetképző ásványokban, melyek Al-ot tartalmaznak, Ga-ot is találhatunk.

BORISZENOK (1959) a szuszamiri batolit kőzetének ásványaiban vizsgálta a Ga eloszlását. Megállapításai szerint a kőzetben található Ga összmenyiségeinek 60–70%-a a földpátokhoz kapcsolódik; a plagioklászokban több a gallium, mint a káliföldpátokban. A kőzetalkotó ásványok közül viszonylag a biotitban van a legtöbb Ga.

NOCKOLDS és MITCHELL (1948) gránitsorozatokra vonatkozó vizsgálati adatai szerint a Ga és Al atomok számának aránya — az egyes kőzetalkotó ásványokat az egész kőzethez viszonyítva — a következő számszerű értékekkel jellemezhető:

Káliföldpátok	R = 0,85
Plagioklászok	R = 1,20
Amfibolok	R = 2,0
Biotitok	R = 2,1

Az R koncentrációs együttható az előbbieket szerint így fejezhető ki:

$$R = \frac{\text{Ga}_{\text{atom}}/\text{Al}_{\text{atom}} \rightarrow (\text{az ásványban})}{\text{Ga}_{\text{atom}}/\text{Al}_{\text{atom}} \rightarrow (\text{a kőzetben})}$$

Eszerint a csillámok és az amfibolok a fő Ga-gyűjtők. Általánosságban megállapítható, hogy a koncentrációs együttható olyan ásványokban nagyobb, ahol az Al nemcsak négyes, hanem hatos koordinációban is előfordul. Alumíniumtartalmú ásványokban a gallium kizárólag izomorf helyettesítésként lép be. Greizenesedéssel és albitosodással kapcsolatban is kimutattak Ga-dúsulást. A turmalinokat szintén jellemzi a megnövekedett Ga-tartalom.

WALENCZAK (1959) az utómagmás eredetű földpátok Ga-tartalmát és Ga/Al arányát vizsgálta. Megállapította, hogy legnagyobb Ga-koncentráció a pegmatitos geofázishoz tartozó földpátokban mutatkozik, legkisebb a hidrotermális fázisban. Ebből következik, hogy alacsony hőmérsékleten az Al → Ga helyettesítés valószínűsége kisebb, mint nagy hőmérsékleten.

A hidrotermális fázisban a Ga kalkofil elemként viselkedik és a szfaleritben a Zn-et helyettesíti. A nagy hőmérsékleten képződött szfaleritokban általában kevesebb a Ga, mint a közepes és alacsony hőmérsékletű hidrotermákból keletkezettekben. Az alacsony képződési hőmérsékletű hidrotermális szfaleritek Ga-tartalma nemegyszer eléri az 1000 g/t-t is.

Az üledékes fázisban a Ga ismét az Al-ot helyettesíti. Egyes agyagos kőzetfajtákban jelentékeny Ga-dúsulásról adhatunk számot. A bauxitokban és a kőszénhamukban végbemenő galliumdúsulásról az üledékes kőzetek tárgyalásánál még megemlékezünk.

A Ga-ot hordozó ásványok

A legutóbbi időkig önálló Ga-ásványt nem ismertünk, nemrégiben azonban Dél-Afrikában találtak egy 35%-ot tartalmazó ásványt, melyet *gallitnak* neveztek el, összetétele: CuGaS_2 . A Ga-ban legdúsabbnak ismert ásvány a *germanit* (komplex Zn-, Cu-, As-, Ge-szulfid), melyben kb. 0,1–0,8% Ga van, de koncentrációja néha a 2%-ot is eléri. A Ga kimutatható piritben, galenitben, kalkopiritben is, de markazitban nem jelentkezik.

A Ga fontosabb előfordulásai

A Ga kinyerése rendszerint a szfalerittek, egyéb szulfidos ércek, továbbá bauxitok, agyagok és a kőszénhamu más fémek előállítására irányuló ipari feldolgozásának melléktermékeként jön létre. Így tehát nem beszélhetünk külön gallium-előfordulásokról, mivel gazdaságossági és technikai szempontok döntik el azt, hogy a Ga-ot egyes országokban milyen mértékben nyerik ki egyéb ipari nyersanyagok (bauxit, szulfidércek, Ge-tartalmú kőzetek) feldolgozásával párhuzamosan. A kinyerés lehetőségei világszerte koránt sincsenek kiaknázva, mert pl. az angol fémkohászok becslése szerint csupán a kőszének elégetése kapcsán évente 1 millió kg Ga-ot veszít el a világgazdaság. Ehhez a veszteséghez járulnak még a Ga kivonása nélkül távoztatott bauxit-lúgok, szfalerit-pörkök stb.

Néhány számszerű adattal is jellemezhetjük a Ga előfordulását. Alacsony hőmérsékletű hidrotermális szfalerittekben átlag 0,002% Ga található, egyes észak-amerikai szfalerittekben 0,007% Ga-t is kimutattak. A freibergi dúsércben 0,0005% Ga van, a mansfeldi rézpalában 0,003%. Kőszének hamujában a Ga-tartalom elérheti a 0,05–0,25%-ot. Hazai bauxitjaink átlagosan 0,003% Ga-ot tartalmaznak, ez a *Bayer*-eljárással történő bauxitfeldolgozásnál keletkező sűrűlúgban 200 mg/liter értékhatárig is emelkedhet. Vaskohászati salakokban feldúsuló Ga mennyisége néha a 0,01%-ot is eléri.

A Ga-prospekció módszerei

A Ga prospekciója ritkán történik a szokásos geokémiai módszerekkel, csupán egy-két irodalmi példát találhatunk arra vonatkozóan, hogy polimetalikus telepek környékén eredményes hidrogeokémiai prospekciót végeztek Gára. Ga-tartalmú szulfidos ércelemek környékéről származó felszínközeli vizek száraz maradékában 0,001–0,008% Ga is található.

Egyébként a Ga prospekciója inkább a már említett gyártási folyamatok melléktermékeiben, továbbá a kőszénhamukban történő Ga-dúsulás meghatározására irányul. Megvizsgálták pl. a hazai kénsvagyártásunk kapcsán keletkező iszapot és a szálló port. Az előbbiben 200–1100 g/t, az utóbbiban 40 g/t Ga-ot találtak. Hasonló dúsulás tapasztalható a barnakőszén-kátrányokban, gázvizekben stb.

A Ga gazdasági adatai

A galliumnak, mint fémnek egyik nagy előnye, hogy széles hőfoktartományban folyékony halmazállapotú és gőztenziója kicsiny. Hőmérsékletmérésre a nagy tisztaságú Ga-ot kvarccsőbe forrasztva 30 °C-tól 1980 °C-ig lehet használni.

Atomreaktorban mint hőátadó közeget alkalmazzák, kicsiny olvadáspontú ötvözetek előállítására kiválóan alkalmas. Elektromos félvezetőként jelentős szerepe van a tranzisztorgyártásban. A galliumot, mint foto-félvezetőt napelemek előállításánál is használják. Szerves anyagok szintézisének katalizátorként lehet alkalmazni. Gyógyászati alkalmazásai közül megemlíthető a kék és vörös tartományban egyaránt sugárzó lámpák előállítása. E lámpák katódja folyékony Al—Ga ötvözet.

A Ga világpiacon ára 3 dollár/g (1957), azóta az ára fokozatosan csökkent, tíz évvel később a legtisztább minőségű Ga ára 1,77 dollár/g volt. Természetesen a félvezető céljára is alkalmas tisztaságú Ga lényegesen drágább, az előbbi árak tízszeresét is elérheti.

A Ga előállítására hazai lehetőséget is teremtettünk, de később az igények csökkenése következtében az előállítás üteme csökkent. A Ga iránti érdeklődés növekedésével azonban számolnunk kell, mert a félvezető-technikában igen beváltak újabban a nagy tisztaságú gallium intermetallikus ötvözei, ezek közül is kedvező sajátságaival kitűnik a GaAs és a GaP. Újabban a napelemek előállítására is tiszta Ga helyett GaAs-et alkalmaznak.

I n d i u m

Az indium jellegzetes szórt elem, önálló ásványa egyáltalán nincs. Kalkofil jellegű; e sajátsága határozottabb, mint pl. a litofil csoporthoz inkább közel álló Ga-nak.

Az eddigi vizsgálatok azt mutatják, hogy az In eloszlását a magmás kőzetekben, ill. ásványokban a vastartalom irányítja. Vasmentes kőzetalkotó ásványokban, így a kvarcban, földpátokban, apatitban, cirkonban nem sikerült indiumot kimutatni; magnetitben biotitokban, piroxénekben ellenben rendszerint találhatók indiumnyomok. A feltételezések szerint az In^{3+} -ion a Fe^{2+} -iont helyettesíti az ásványokban. V. V. IVANOV és A. A. ROZBIANSZKAJA (1961) mutatott rá, hogy az In a két vegyértékű Fe-mal való geokémiai rokonságát az ércképződés folyamatai során megtartja. Az első ércképződési fázisban — oxidatív körülmények mellett — az indium a vastartalmú szilikátokba és volfrámatokba lép be. A késői szulfidfázisban — redukzív környezetben — képződő, vasat tartalmazó szulfidok és karbonátok szintén tartalmaznak indiumot. A kőzetalkotó ásványok között azonban olyan is akad, melyben az In megtalálható anélkül, hogy vastartalma lenne (ilyen pl. sok esetben a muszkovit).

A csillámokban az In- és Sn-tartalom között is találtak összefüggést. Az In és Sn társulásának okát nem ismerjük. Egyes szerzők megkísérelték a radioaktív Sn^{115} izotóp bomlásfolyamatával magyarázni az In és Sn együttes előfordulását, mert ez a bomlásfolyamat In^{115} stabil izotópot eredményez. Az In és Sn mennyiségi aránya az egyes ásványokban azonban nem minden esetben támasztja alá ezt az értelmezést.

Az indium eloszlásának vizsgálata arra a megállapításra vezetett, hogy

egyes területeken az átlagosnál valamivel nagyobb In-koncentrációk fordulnak elő, vagyis léteznek ún. indium-provinciák [hasonló megállapítást már a Ga-ra és Ge-ra vonatkozóan is közöltek, pl. ANDERSON (1953) Ausztráliában jelölt ki ilyen indium-provinciát. Észak-Amerika területén inkább Ge-provinciák adódtak].

D. M. SHAW (1957) szerint az is feltételezhető, hogy a szilikátokban az In-tartalom járulékos szulfidásványokban, rejtve fordul elő és nem a szilikátrácsba épült izomorf helyettesítőként. Ezt az elgondolást alátámasztaná az, hogy a $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{In}^{3+}$ -ionok között feltételezett diadochia nem áll összhangban azzal a ténnyel, hogy a vasszulfidok és arzenidek általában nem tartalmaznak kimutatható indiumnyomokat.

A többi szulfidos ércben gyakran található In-nyom. A legáltalánosabb In-hordozó szulfid a szfalerit, de előfordul galenitben, kalkopiritben és germanitben is.

A szfaleritek indiumtartalmának gyakorlati jelentősége miatt is sokan foglalkoztak azzal a kérdéssel, milyen módon van jelen az In a szulfidokban. Mivel a szfaleritben nemcsak ionos, hanem kovalens kötése is van, a $\text{Zn} \rightarrow \text{In}$ izomorf helyettesítést csak GOLDSCHMIDT szabályainak módosításával értelmezhetnénk oly módon, hogy itt nem az ionsugarakat, hanem a kovalens kötésnek megfelelően az atomsugarakat kell figyelembe venni. Az In atomsugara 1,44 Å, a Zn atomsugara 1,31 Å. Az egyezés még így sem teljes a számított és az észlelt adatok között, amit az indokolhat, hogy a szfaleritben a kovalens kötésen kívül ionos kötés is előfordul, sőt egyes esetekben részben fémes kötést is figyelembe kell venni.

F. NOVÁK, A. TACL és A. BLÜML (1962) vizsgálta az In kötésmódját a szfaleritben. Ennek érdekében megfigyelték az In mikroeloszlását is és megállapították, hogy az igen szabálytalan. Ez többféleképpen indokolható:

- a ZnS aggregátumban az In szubmikroszkópos vagy mikroszkópos méretű, indiumban gazdag heterogén ásványzárványok alakjában van jelen;
- a szfaleritrácsban az In izomorf helyettesítőként lép be, de koncentrációja a különböző szfalerittípusok, illetve szfalerit-generációk szerint változik;
- a szfaleritrácsban az In izomorf helyettesítő, eloszlását azonban a szfaleritrács rendezetlensége befolyásolja, ami különféle tényezők függvénye.

E legutóbbi elgondolás látszik a legvalószínűbbnek, mert a rácstorzulás kedvez az In belépésének. Ezt az is mutatja, hogy a vasdús szfaleritek erősen torzult szerkezete a legalkalmasabb az In befogadására. Mivel valóban a marmatitok a leggazdagabbak indiumban, jól értelmezhető az In- és Fe-tartalom összefüggése is.

A Ga-mal és a Ge-mal ellentétben, melyek — mint láttuk — az alacsony hőmérsékleten képződő szfaleritekben dúsulnak, az In inkább a mezotermális és magashőmérsékletű szfaleritek jellemző nyomeleme.

Galenitek is gyakran tartalmaznak indiumot, de kisebb mértékben, mint a szfaleritek. Nagyobb hőmérsékleten keletkezett galenitekben fokozott az In megjelenésének valószínűsége. ANDERSON (1953) szerint általában az együtt fellépő szfalerit és galenit a leggazdagabb In-ban.

Mállási folyamatok alatt az In háromvegyértékű alakja hidroxidos kötésben csaknem oldhatatlan, vagyis bizonyos mérvű In-dúsulás várható a hidroxidos üledékekben.

Az In fontosabb előfordulásai és gazdasági adatai

Az indiumot a szulfidos ércekből nyerik ki, rendszerint a cink- és kadmiumelőállítás melléktermékeként. Először a freibergi, sötét színű szfaleritben ismerték fel, ebben az ásványban az In-tartalom a 0,1%-ot is eléri. A Harz-hegységi szfaleritben csak 0,005% In-koncentráció van. Fontos In-lelőhelyek vannak az Egyesült Államokban, a Szovjetunióban, Finnországban, Kanadában, Japánban, Peruban, Chilében, Lengyelországban stb.

Az indiumtermelés erőteljes növekedéséről az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság 1969-ben megjelent tanulmánya alapján nyerhetünk képet. E szerint a tőkés országok indiumtermelése 1940 és 1967 között így alakult:

1940—43-ban	2 t
1950—53-ban	24 t
1960-ban	45 t
1965-ben	52—54 t
1967-ben	64—65 t

Az irodalmi adatok arról adnak számot, hogy 0,0008% In-tartalmú ércek-ből flotációval kifizetődően lehet melléktermékként In-t is kinyerni.

Az In világpiacon ára kb. 80 dollár/kg, de ára nagymértékben függ a készítmény tisztaságától.

Az indiumnak kiterjedt alkalmazási területe van. Elsősorban kell megemlíteni a félvezetőipart. Tranzisztorgyártásra a Ge-mal együtt alkalmazzák, az indium jelenléte ugyanis a germániumot „lyukvezetővé” teszi és így félvezetős erősítőt nyernek. A repülőgép-gyártásban a gépalkatrészek kiváló minőséget igénylő fémbevonatainak előállításánál alkalmazzák. Diesel-motoroknál az autómotorok csapágyfém-ötvözőiként használatos. Arannyal készült ötvözete fogászati fém. Önnal alkotott ötvözete kiváló forrasztófém (pl. üveg és fém összeforrasztására jól bevált). Az atomtechnika neutrondetektorként használja. Az indiumarzenidet a Hall-effektuson alapuló galvanomágneses készülékeknél generátoranyagként alkalmazzák. A legrégebbi felhasználási területe az ötvöztetés volt. Fényes ezüsttárgyak készítésénél ötvözőként már 1924-ben használták.

T a l l i u m

A tallium igen ritka elem, de valamivel gyakoribb, mint a Hg és mint pl. az In, Bi, Cd, Ag, Be. A közetképző ásványokban izomorf helyettesítőként fordul elő. Mint az utóbb tárgyalt két elem (Ga, In), a Tl is kettős geokémiai jellegű: részben litofil, részben kalkofil. Geokémiai viselkedésében mint litofil elem az alkálifémekhez, mint kalkofil elem az Ag-hez és Pb-hoz kapcsolódik. A Tl-nak az említett elemektől eltérő tulajdonsága is van, pl. az, hogy gyakran terméskénben is megjelenik.

Magmás kőzetekben (gránitokban) típusos szórt elemként viselkedik. Tulajdonságai leginkább az Rb-hoz hasonló, kristálykémiailag leginkább a K-mal rokon. Izomorf helyettesítőként a *K-földpátokban* és *biotitokban* fordul elő. A csillámfajták közül a *lepidolit* Tl-tartalma a legnagyobb. Miután a Rb is főként ezekben az ásványokban jelenik meg, a két elem közötti korrelációt már régebben felismerték.

A magmás kiválási sorrend közetsorozataiban a Tl a legsavanyúbb differenciátumokban dúsul. A Tl dúsulása itt nagyobb mértékű, mint a Rb-é, tehát

e kőzetekre nem érvényes maradéktalanul AHRENS (1945) megállapítása: a Rb/Tl arány állandósága.

V. V. IVANOV (1959b) szerint a Tl előfordulása a savanyú és az alkáli kőzetekben a leggyakoribb, a Tl mennyisége pedig a Pb- és K-tartalommal áll korrelációban. IVANOV a továbbiakban a Tl négyféle előfordulási módját emeli ki, ezek a következők: izomorf helyettesítőként alkáligránitokban, pegmatitos dúsulások kapcsán alkálipegmatitokban, hidrotermális szulfidos ércekben és az üledékes mangánércekben. Gyakorlati szempontból az említett előfordulások közül a hidrotermális szulfidércek jönnek leginkább számításba.

A tallium a galenitben inkább dúsul, mint a szfaleritben. E. SCHROLL (1953) rámutatott arra, hogy a szfaleritek közül csak a sötét színű, ólomban gazdag változatok tartalmazznak talliumot. Tl-dúsulásra a polimetallikus érce-sedés a legkedvezőbb. A Tl a kolloid kiválású ércet is kedveli.

DUNIN és BARKOVSKAJA (1961) részletesen megvizsgálta a Tl eloszlását a nyugati Tien-San ólom—cinkérc telepeiben. Tl-dúsulást a hipogén ércekben, főként markazitban találtak, gyakran 0,3% koncentrációban is. A Tl az As-nel és Sb-mal jellemző mikroparagenezisben fordul elő. Az oxidációs zóna Tl-ban szegényebb, mint a szulfidos. A másodlagos ásványok közül leginkább a jarozitban és a plumbojarozitban dúsul.

Tl-tartalmú ásványok

Csak néhány ritka ásvány ismeretes, melyben a Tl főalkotóként szerepel. Az eddig ismert Tl-ásványokra jellemző, hogy mindegyik Ag- és As-tartalmú, és, hogy általában szulfoarzenátok, illetve szulfoantimonátok vagy komplex szelenidek. A következő Tl-tartalmú ásványokat említhetjük meg:

lorandit:	$\text{Tl}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$
crookesit:	$\text{Cu}_{15}\text{Tl}_2 \cdot \text{AgSe}_9$
vrbaít:	$\text{Tl}_2\text{S}(\text{As}_2\text{S}_3)_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$
hutchinsonit:	$\text{PbS}(\text{AgTl})_2\text{S} \cdot 5\text{As}_2\text{S}_3$

A fenti ásványokban a Tl javarészt egyértékű alakban fordul elő. Oxidatív körülmények között keletkezik csak három vegyértékű Tl-ion (pl. vasas, mangános üledékekben).

A fontosabb Tl-előfordulások és a Tl gazdasági adatai

A Tl főleg ólomércet is tartalmazó polimetallikus szulfidos ércekből nyerhető ki. Említésre érdemes mennyiségben fordul elő még a mansfeldi rézpalákban: itt a Tl-tartalom eléri a 0,1%-ot is. Az érchegységi zinnwalditban 0,006% Tl fordul elő. Mélytengeri mangános üledékekben gyakran található néhány század százaléknyi Tl.

A talliumot a szulfidos ércek kohósításánál melléktermékként nyerik. Dúsul az ólomkamraiszapban, anyalúgokban, kohók szállóporában stb.

A tallium évi világtermelése kb. 20 t (1955). A legtöbb Tl-t Belgium, Franciaország, a Német Szövetségi Köztársaság, a Szovjetunió és az Egyesült Államok hozzák piacra. Az utóbbi években a talliumból túltermelés állt elő, így ára csökkenő irányzatú. 1953-ban kg-ja 33 dollárba került, ez az összeg 1955-ben már 20 dollárra, 1960-ban pedig 16 dollárra esett.

A tiszta fém-tallium felhasználási területe igen szűk körű. Más fémekkel ötvözve viszont igen értékes tulajdonságai miatt számos helyen alkalmazzák. Így pl. ólommal ötvözve korrózióálló, saválló fémbevonatok készítésére használják. A tallium—higany eutektikum (8,5% Tl-tartalommal) fagyáspontja -60°C (tehát 20°C -kal alacsonyabb, mint a Hg-é). Sztratoszféra kutatásnál, sarkkutatásnál, vagyis alacsony hőmérsékletek mérésénél a higanyt ezzel az eutektikummal helyettesítik.

Tallium-jodid-bromid kristályokból készíthetők az infravörös optikai berendezések lencsái, prizmái, ablakai, mert ez az igen nagy hullámhosszúságú sugarakat is átereszt.

A tallium szulfidját, szelenidjét vagy telluridját fényelektromos cellákban fényérzékeny anyagként használják. Különösen az infravörös tartományban érzékenyebb, mint a szeléncella. Elektron sokszorozókban is igen jól bevált a tallium-fotocella.

Szcintillációs számlálók NaJ vagy KJ kristályait 0,1% TlJ hozzáadásával aktiválják.

Ha bármilyen üvegolvadékhhoz alkália helyett talliumot adagolnak, az üveg törésmutatója nagymértékben megnövekszik. Az ilyen üveg mesterséges drágakő előállítására alkalmas.

Mivel hatékony mérég, kártékony állatok irtásánál is felhasználják.

A vegyipar katalizátorként alkalmazza.

G e r m á n i u m

A Ge eloszlását a magmás kőzetekben az elmúlt évek során számosan behatóan tanulmányozták (BURTON és munkatársai, 1959, BURKSER és munkatársai, 1961, ONISHI, 1956, valamint EL WARDANI, 1957). Az újabb vizsgálatok alapján is megerősítést nyert az a régen ismert geokémiai kapcsolat, mely a Si és a Ge között fennáll. E kapcsolat alapja az ionsugár, az ionizációs potenciál és az elektronegativitási érték hasonlósága. A Ge-nak a Si-mal való szoros kristálykémiai—geokémiai kapcsolata és litofil jellege csak a magmás főfolyamatokban nyilvánul meg, egyébként a germánium sziderofil és kalkofil (pontosabban oxikalkofil) tulajdonságai is jelentkeznek. Ezek idézik elő a Ge dúsulását pl. a vasmeteoritokban, illetve a szfaleritokban. A szilíciummal való rokonság csak a 4-értékű Ge-ra jellemző, a 2-értékű Ge megjelenése a szulfidos képződményekben várható.

Az újabb vizsgálatok nagy része arra irányul, hogy megállapítsák a Ge eloszlását az egyes kőzetképző ásványokban. Megállapítást nyert, hogy a szilikátos ásványoknak csaknem mindegyike tartalmaz 1—2 g/t Ge-ot, de szelektív felhalmozódást egyik sem mutat. Mégis az tapasztalható, hogy a Ge könnyebben lép be helyettesítőként az ionszilikátokba, mint az összetettebb szilikátszerkezetekbe.

A magmás folyamatok során a Ge a magmamaradék szilikátjaiban és az utómagmás oldatokban dúsul.

HÖRMAN (1963) a kőzetalkotó ásványok Ge-tartalmának kifejezésére a relatív dúsulási tényező fogalmát (D) vezette be, vagyis valamely ásványban levő Ge-atomok számát az ugyanazon kőzet plagioklászfeldpátjában található

Ge-atomok számához viszonyítja.

$$D = \frac{(\text{Ge})_{\text{atom} \rightarrow (\text{ásványban})}}{(\text{Ge})_{\text{atom} \rightarrow (\text{plagioklászban})}}$$

A különböző szilikátásványok D értékei a 26. táblázaton láthatók.

HÖRMANN a magmadifferenciáció közetsorozataiban adódó Ge-megoszlást is értelmezte. Megállapította, hogy összefüggés van a Ge dúsulása és a kőzet színes komponenseinek aránya között. Bevezette a „beépülési tényező” (A) fogalmát, mely a keletkező kőzet ásványaiba beépült és az olvadékban levő, még le nem kötött Ge-koncentráció viszonyát fejezi ki:

$$A = \frac{\text{Ge}_{\text{konc.} \rightarrow (\text{ásványban})}}{\text{Ge}_{\text{konc.} \rightarrow (\text{olvadékban})}}$$

További megfontolásainak eredménye röviden a következőképpen összegezhető:

A magmából kristályosodó kőzetben a Ge-tartalom egyrésze függ az olvadék Ge-koncentrációjától, másrészt a kristályosodó kőzet sötét és világos elegyrészeinek arányától, vagyis:

$$\text{Ge}_{\text{konc. (kőzetben)}} = (S\% \cdot A_S + V\% \cdot A_V) \text{Ge}_{\text{konc. (olvadékban)}} \cong \text{konstans},$$

ahol:

S% a sötét ásványelegyrészek százalékos aránya,
V% a világos ásványelegyrészek százalékos aránya,
A_S a sötét ásványok beépülési tényezője,
A_V a világos ásványok beépülési tényezője.

Ez az összefüggés azt fejezi ki, hogy a Ge koncentrációja a magmadifferenciáció során kialakuló kőzetsorozatokban közelítőleg állandó. Eleinte ugyanis több a színes elegyrész, amelyben nagyobb fokú a Ge dúsulása, viszont ugyanakkor a magma Ge-koncentrációja még kicsi. Később a színes kőzet-elegyrészek aránya csökken, ellenben az olvadék Ge-koncentrációja fokozatosan nő, tehát a szorzat értéke nem változik lényegesen.

A *pegmatitos és pneumatolitos fázisban* a Ge dúsulási tényezőire vonatkozó megállapítások HÖRMANN szerint nem érvényesek. A halogénekben, kénben és könnyenillóokban általában gazdag folyadék- és gőzfázist egészen más viszonyok uralják és a Ge koncentrációja lényegesen nagyobb lesz. A Ge ekkor

valószínűleg klorid vagy fluorid alakban szállítódik. A fő-kristályosodáskor képződő biotitokban a Ge-koncentráció kb. 4 g/t, a pegmatitos muszkovitban viszont gyakran eléri a 19–20 g/t-t.

Ha megvizsgáljuk a Ge korrelációját a pneumatolitos fázis egyik legfontosabb nyomelemével, a Sn-mal, megállapíthatjuk, hogy a Ge és Sn viselkedése nem teljesen azonos. Laboratóriumi kísérletek is

26. táblázat

Szilikátcsoport	Ásvány	D tényező
Tektoszilikátok	kvarec \approx ortoklász plagioklász	< 0,1 0,7 1,0
Filloszilikátok	biotit, muszkovit	1,4
Inoszilikátok	amfibol piroxén	5,3 2,6–6,1
Nezoszilikátok	olivin gránát	2,3–8,2 10,3

mutatják a két elem halogenidjeinek eltérő sajátságait. Míg a Sn^{4+} fluoridjából hidrolízis következtében kolloidális ónsav válik ki (ez semleges közegben oldhatatlan), addig a Ge^{4+} halogénvegyületeiből hidrolíziskor keletkezett germaninsav nagyrészt oldatban marad. A Ge tehát HGeO_3^- -ion, vagy GeO_3^{2-} -ion alakban átlép a hidrotermális fázisba.

A *hidrotermális fázisban* a Ge-et főleg a sziderit rejtí. A szideritek Ge-tartalma függ a képződési hőmérséklettől. Legnagyobb a mezo- és epitermális fázisban képződő szideritek Ge-tartalma. BREWER, COX és MORRIS (1955) adatai szerint az alacsonytermás szfaleritokban a Ge-tartalom 0,3–0,005% között változik, a magas hőmérsékleten keletkező szfaleritokban az átlagos Ge-tartalom 0,005 és 0,0005% közötti.

A Ge szerepe az *üledékes fázisban* igen jelentékeny. A szilikátos kőzetekből és a szulfidos ércekből lehordás és kémiai mállás révén kerül az üledékes fázisba, ahol biogén üledékekben, a kőszenekben, üledékes vasércekben jelentős Ge-dúsulás jöhet létre. A dúsulás adszorpciós folyamatokra, szerves folyamatokra, kémiai hatásokra vezethető vissza. (Az üledékes fázisban jelentkező Ge-dúsulásokra később még visszatérünk.)

Ge-tartalmú ásványok

A germánium néhány ásványban főelemként is előfordul, ezek az ásványok azonban meglehetősen ritkák.

A *germanit* réz-, germánium-, cink- stb. tartalmú szulfid. A tsumebi réz—cink—ólmérc-telep egyik jellegzetes ásványa. Ugyancsak a tsumebi érctelepben, továbbá a Kipushi (Rhodézia) környékén levő érctelepben egy másik Ge-tartalmú szulfidos ásványt is felismertek, a *rénieritet* (Cu, Fe, Ge, Zn, S), mely az említett telepekben kinyerhető mennyiségben fordul elő.

Az *argirodit*: $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, a bolíviai ón—ezüstérc-telepben és a freibergi érceben is előfordul. A Ge helyére Sn épülhet be, így izomorf sorozat jön létre, melynek másik szélső tagja a *canfieldit*: $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$.

A Ge önálló ásványokban való előfordulását csak néhány telepből ismerjük, a szulfidos cink- és ólmércekben rendszerint csupán helyettesítő elemként fordul elő.

G. FRONDEL és H. STRUNZ (1960) a Délnyugat-Afrikában levő Tsumeb érctelepének geokémiai vizsgálatánál két — a telep oxidációs zónájából származó — germániumtartalmú ólomásványt határozott meg. Az egyik kis fehér tűk alakjában jelenik meg, összetétele: $\text{Pb}_3\text{Ge}^{2+}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ezt az ásványt a szerzők *fleischerit*-nek nevezték el. A másik ásvány az előzőnek pszeudomorfózája, képlete: $\text{Pb}_3\text{GeO}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$. Az ásványnak az *itoit* nevet adták. Ugyanezen telep oxidációs zónájában STRUNZ és munkatársai (1958) korábban egy Ge-tartalmú másodlagos vasásványt is találtak, a *stottit*-ot, melynek képlete: $\text{Fe}[\text{Ge}^{4+}(\text{OH})_6]$. E másodlagos germániumásványoknak nincs gyakorlati jelentőségük, inkább csak ásványtani érdekességgént tarthatjuk őket számon.

A Ge fontosabb előfordulásai

A Ge iparilag kinyerhető: 1. Ge-ban gazdag ércekből, 2. színesércekből, 3. kőszenek hamujából. Az első két esetben a Ge kinyerése az ércfeldolgozás

mellékterméke, ezek mellett egyre inkább előtérbe lép a szénhamuknak Ge-ra való feldolgozásának gondolata.

A Ge egyik legfontosabb előfordulása a délnyugat-afrikai tsumebi polimetallikus (réz, ólom, cink, ezüst), hidrotermális, szulfidos értelep, melyből a Ge-ot 1954 óta kinyerik. A tsumebi telephelyen a Ge-tartalom átlagértékben 150–170 g/t között változik. A Ge-tartalmú szulfidokat flotációval dúsítják.

Az említett előforduláson kívül igen jelentékeny a katangai telep Ge-tartalma is.

A Ge-prospekció módszerei

Arra a kérdésre, hogy hol érdemes Ge-ot keresni, leginkább a Ge geo-kémiája ad feleletet. Mint láttuk, az alacsony képződési hőmérsékletű hidrotermális szulfidos ércekben, továbbá kőszénhamukban, kőszénkátrányokban várható leginkább jelentékeny dúsulás.

A Ge analitikai meghatározására a leggyorsabb, legalkalmasabb módszer az optikai színképelemzés. Történt azonban kezdeményezés a prospekció meggyorsításának érdekében gyors terepi meghatározására is. DRESSEL (1962) a terepen való Ge-meghatározásra a következő kolorimetrikus eljárást javasolja: a porított kőzetmintából a Ge-ot savval kioldva fenilfluoronnal komplex-kötésbe vesszük. Ezt a Ge-komplext szén-tetrakloriddal kirázzuk, így jellemző, a Ge-tartalommal arányos erősségű vörös színeződést nyerünk.

A Ge gazdasági adatai

A germánium a távközlési technika egyik fontos, félvezetőként használt fémje. A második világháború alatt az elektronika rohamos fejlődése ennek a fémnek köszönhető. A háború befejezése után kifejlesztett tranzisztorgyártás is kezdetben főként a nagy tisztaságú Ge-on alapult. Jelentősége a gyengeáramú technikában ma is változatlan, az erősáramú technikában azonban a tiszta szilícium nagyrészt kiszorította a germániumot.

A germánium termelése, a szilícium-egyenirányítók térhódítása ellenére is, növekvő irányzatú. A termelés fokozódása különösen az ötvenes években volt igen jelentős. A világtermelés 1948-ban 500 kg volt, 1960-ban pedig évi 80 tonnára emelkedett.

A világtermelésből főként az Egyesült Államok, Kongó és Délnyugat-Afrika vállalt jelentős szerepet. Néhány ország, illetve terület évi germánium-termelését 1956 és 1961 között a „*Statistical Summary of the Mineral Industry*” adatai alapján a 27. táblázat számaival jellemezhetjük. Ezekben a termelési

27. táblázat

	1956 kg	1957 kg	1958 kg	1959 kg	1960 kg	1961 kg
Olaszország	—	—	—	1 500	6 000	nincs adat
Kongó	4 100	9900	17 500	15 000	27 000	14 500
DNy-Afrika	10 000	6000	7 000	8 000	21 000	18 000
USA	nincs adat	nincs adat	nincs adat	20 000	27 000	20 000

adatokban csak a szulfidos telepekből nyert Ge van feltüntetve. A germániumot számos országban szénhamuból nyerik ki, ennek mennyisége azonban jóval kisebb.

A nagy tisztaságú Ge világpiaci ára meglehetősen ingadozó. 1955-ben pl. 0,7 dollár volt a tiszta Ge grammonkénti ára. 1966-ban azonban a Ge iránti érdeklődés csökkenését a világpiaci ár csökkenése is követte és g-kénti 0,17 dollár új ár alakult ki.

Ólom

Oxikalkofil elem, mely rendszerint cinkkel együtt jelentkezik, bár bizonyos körülmények mellett a két elem elkülönülését is tapasztalhatjuk.

A főbb magmás kőzettípusok átlagos ólomtartalmára vonatkozóan K. H. WEDEPOHL (1956) adott összesítő értékeket. Ezek szerint az átlagos ólomkoncentráció:

	Pb %
Ultrabázisos kőzetekben	0,0003
Bázisos kőzetekben	0,0006
Semleges kőzetekben	0,0010
Granodioritos kőzetekben	0,0015
Gránitos kőzetekben	0,0020

A kőzetek savanyú jellegének növekedésével párhuzamosan emelkedő ólomtartalom oka a földpáttartalom növekedése. Az ólom ugyanis a kőzetalkotó ásványokban főként a K-ot helyettesíti. WEDEPOHL megfigyelése szerint a K-földpátokban a K \rightarrow Pb helyettesítés különösen a pegmatitos fázisban számottevő. A K:Pb és a Ba:Pb arányok a magmadifferenciáció során az ólom javára növekednek, mégis a magma a Pb-ben nem szegényedik el annyira, hogy a késői (főként hidrotermális) képződményekre ne jutna belőle.

WEDEPOHL saját mérései és irodalmi adatok alapján a különböző földpát-fajták átlagos Pb- és Ba-tartalmát az alábbiak szerint adta meg:

	Pb %	Ba %
Plagioklászok	0,0010	<0,052
Szanidinek	0,0021	~0,95
A főkristályosodás káliföldpátjai	0,0027	<0,41
Pegmatitos káliföldpátok	0,010	>0,013
Adulárok	0,0062	>0,5

Ólomdúsulás főként a hidrotermális szulfidos képződményekben gyakori. Gyakorlati szempontból főként a szulfidos ólom- (és cink-) telérek jelentősek, egyéb előfordulásai ritkábban figyelemre méltóak.

WEDEPOHL az üledékes kőzetek átlagos ólomtartalmát is vizsgálta. Egyes mélytengeri agyagokban olyan jelentős Pb-, Zn- és Cu-koncentrációkat talált, melyeket kontinentális mállási jelenségekből nem lehet levezetni, hanem vulkáni exhalációs eredetre kell visszavezetni. Az üledékes kőzetekre nyert ólom-átlagkoncentrációk:

	Pb %
Sekélytengeri agyagok	0,0020
Mélytengeri agyagok	0,0140
Homokok	0,0007
Mészkövek, dolomitok	0,0009

A szulfidos telérek mállási övében az ólom nem nagyon mobilis, mert számos rosszul oldódó vegyülete képződhet, mely nem szállítódik el és így helyi dúsulások keletkezhetnek.

A természetben sok ólomvegyület keletkezhet. Ennek oka egyrészt, hogy nemcsak két vegyértékű, hanem négy vegyértékű alakban is előfordulhat, másrészt, hogy a két vegyértékű Pb-nak erősen bázikus jellege stabil oxidos vegyületek keletkezését teszi lehetővé.

A Pb fontosabb ásványai

A Pb-ásványok között három van, mely gyakorlatilag is fontos: a galenit, az anglezit és a cerusszit. A többi inkább ásványtani érdekességű.

A *galenit*: PbS , kősó-rácsszerkezetű ásvány, főként alacsony hőmérsékletű hidrotermális oldatokból keletkezik. Állandó kísérői a Zn-, Ag- és Cu-szulfidok; a Ge, Bi, As, Sb és Mo nyomelemként fordul elő az ólomszulfidos telepeken. A galenit gyakorlati értékét leginkább ezüsttartalma növelheti.

A galenittel azonos rácsszerkezetűek, de gyakorlati jelentőségükben attól messze elmarad a *clausthalit* (PbSe) és az *altait* (PbTe).

A szulfidos értelemek oxidációs övében található az említett másik két fontos ólomásvány.

Anglezit: PbSO_4 , galenitből oxidáció révén keletkezik. Nevét első felismert előfordulásáról, Anglesey szigetről (Nagy-Britannia) nyerte. Több helyen kinyerésre érdemes mennyiségben is előfordul.

Cerusszit: PbCO_3 , szintén másodlagos ásvány és az értelemek oxidációs övében az anglezitből jöhet létre karbonátosodás révén. A másodlagos ásványok között viszonylag a leggyakoribb.

A fontosabb ólomtelepek és világgazdasági adataik

A már említett cinktelepeken kívül, melyek általában egyúttal ólomtelepeknek is tekinthetők, a világ nagyon sok helyén folyik még ólombányászat (rendszerint szintén cinkkel együtt). A világtermelés körülbelül azonos szinten mozog, mint a cinktermelés, kb. évi 2–3 millió tonna. A termelésben az utolsó évtizedekben lényeges (nagyságrendi) változás nem volt. A legnagyobb mennyiségű ólmot termelő országok: a Szovjetunió, Ausztrália, az Egyesült Államok, Mexikó, Dél-Afrika, Peru, Jugoszlávia stb.

Az ólom felhasználási területe széles körű. A nyomdaiparban, forrasztó-fémként, vízvezetési csövekhez (különösen az elmúlt időben), akkumulátorgyártáshoz, festékféleségek, zománcok előállításához alkalmazzák. Röntgenberendezések védőárnyékolásánál nélkülözhetetlen.

A Pb-prospekció módszerei

A Pb mozgékonyasága a talajokban viszonylag kicsi, egyrészt mert vegyületeinek nagy része nem vízoldható, másrészt, mert szerves anyagokkal, limonittal lecsapódva azokon megkötődik. A legnagyobb mozgékonyaságot kloridos

környezetben, szemiárid talajokban mutatja. Relatív kis mozgékonyasága miatt az érctelepek szűkebb környezetében felhalmozódva erős indikációt mutat, így a prospekciót igen eredményessé teheti, de nagyobb távolságban az ércesedést nem jelzi. A cink ezzel szemben nagyobb mozgékonyaságú, a teleptől nagyobb távolságra is elvándorol, de mivel szóródása következtében a koncentrációja kicsi, így az ólomnyomok kutatása rendszerint eredményesebben vezet el az ólom-cink ércesedés felismeréséhez, mint a talajmetallometriai prospekció.

Az ólom bio-geokémiai prospekciója (növényhamuk elemzése) kevésbé eredményes.

A r z é n

Kalkofil jellegű, változó vegyértékű elem, mely kedvező körülmények mellett anionalkotóként is megjelenik a természetben. A vele közeli rokon Sb, Bi, Se és Te-nál gyakoribb elem. Túlnyomó része az utókristályosodásban válik ki.

H. ONISHI és E. B. SANDELL (1956) a különböző kőzettípusokban vizsgálta az arzén eloszlását és a következő átlagkoncentrációkat nyerte: savanyú vulkanitokban 3,5—5,9, gránitos kőzetekben 1,4—1,7, semleges kőzetekben 2,4, bazaltokban és diabázokban 1,9—2,4, gabbrókban 1,4, ultrabázisos kőzetekben 1,0—2,8 g/t.

Üledékes kőzetek közül a mészkövek alig tartalmaznak arzént, kivéve ha a mészkő pirit- vagy szervesanyag-tartalmú. Homokkövekben is maximálisan 1,0 g/t As szokott előfordulni. Mélytengeri üledékekben az átlagos As-koncentráció eléri a 10 g/t-t. Vörösiszapokban 13 g/t átlagos As-koncentrációra lehet számítani.

Különböző kőzetekből különválasztott piritekben rendszerint magas As-tartalom jelentkezik.

Elég kevés adatunk van az As eloszlásáról a kőzetalkotó ásványokban. A gránitos kőzetek esetében valószínű, hogy a jelen levő As-nek legalább a fele a földpátokba épült be és 3 vegyértékű alakjában az Al^{3+} -ot helyettesítheti a rácsban. Kétségtelenül helyettesítheti a 3 vegyértékű As a Fe^{3+} -at és a Ti^{4+} -t is, ezért pl. magnetitben és ilmenitben rendszerint található As-t. Nyomokban jelenlevő szulfidásványokban, melyek magmás kőzetekben járulékos ásványként fordulhatnak elő, az As nagyobb dúsulást is mutathat.

ONISHI és SANDELL elkészítette az As geokémiai mérlegét és úgy találta, hogy az As mennyisége üledékes agyagokban sokkal nagyobb, mint amennyi a magmás kőzetek mállásából származhat. Azt kellett tehát feltételezniük, hogy a többlet arzén vulkáni exhaláció (esetleg hévforrás) terméke.

Az As fontosabb ásványai

Az arzéntartalmú ásványok száma igen nagy, de ezek közül gyakorlati szempontból csak néhány jön számításba. Ilyenek az arzenopirit, a löllingit, az enargit, a luzonit, a tennantit, a realgár, az auripigment és az arzénvirág. A többi arzénásvány igen ritka.

Arzenopirit: $FeAsS$, a régebbi irodalomban arzénkovand néven említik. Nyomelemként gyakran tartalmaz Au-t és Co-t. Az utómagmás kristályosodás magas hőmérsékletű szakaszaiban, a pegmatitos—pneumatolitos és a nagyobb

hőmérsékletű hidrotermális fázisban gyakoribb. Előfordul kontakt ásványokhoz társulva is. Hazánkban főleg a nagybörzsönyi ércesedésben fordul elő jelentősebb mennyiségben.

Löllingit: FeAs_2 , vasarzenid, az arzenopirithez hasonló ásvány, de annál ritkább. Nevét Lölling-i (Karintia) előfordulásáról kapta. Keletkezése inkább a pneumatolitos—hidrotermális szakaszban történik, kevésbé széles hőmérsékleti határok között, mint az arzenopirit esetében.

Enargit: Cu_3AsS_4 , közepes hőmérsékletű hidrotermális rézérccek egyik kísérő ásványa, gyakran nemesfém-tartalmú. Hazánkban a Lahóca-hegyi (Mátra hg.) ércesedésben található.

Luzonit: összetétele ugyanaz, mint az enargité, de más a kristályrács-szerkezete. Az enargittal együtt fordul elő, sokszor össze is nő vele. Az enargitnál valamivel ritkább ásvány.

Tennantit: Cu_3AsS_3 , a fakóérccek As-ben leggazdagabb szélső tagja. A sorozat Sb-ban leggazdagabb másik szélső tagja a *tetraedrit*. A közbülső tagokban az As-t Sb helyettesíti változó arányban. A tennantit a hidrotermális rézérc-telepeknek az enargiton és luzoniton kívül szintén gyakori kísérő ásványa.

Realgár: As_2S_2 , epitermális kiválásokban található, vulkáni hévforrásokból, szolfatárakból is képződhet. Közepes gyakoriságú arzénásvány.

Auripigment: As_2S_3 , ugyancsak a hidrotermális kiválás hidegebb szakaszában keletkezik. Realgárral együtt szokott előfordulni, sőt a realgár felszíni bomlásának termékeként auripigment másodlagosan is keletkezik. A realgárnál valamivel nagyobb gyakoriságú ásvány.

A felsorolt primer arzénásványok mállása révén másodlagos ásvány, az *arzenvirág* (arzenolit), As_2O_3 jön létre. Gyakorlati jelentősége kevés.

A primer ásványok oxidációja révén arzenátok vagyis AsO_4^{3-} -anionok képződnek. Arzenát alakban az As mobilitása igen megnő, de az arzenátok oldataiból a vashidroxid gélek az arzént megkötik. Ez az oka a vasas üledékek viszonylag magas As-tartalmának.

Az utómagmás folyamatokban keletkező arzénásványok képződési hőmérsékleti tartományait H. QUIRING (1946) szerint a 28. táblázatban mutatjuk be.

28. táblázat

	Képződési hőmérséklet					
	600°	500°	374°	300°	200°	90°
	pirogén	pneumatolitos	katatermális	mezotermális	epitermális	teletermális
Arzenopirit						
Löllingit	—————					
Enargit		—————				
Luzonit				—————		
Tennantit				—————		
Auripigment				—————		
Realgár						=====

Az As fontosabb előfordulásai és gazdasági adatai

Az önálló arzéntelepek száma csekély, az As-t sokkal inkább egyéb ércfeldolgozás melléktermékeként nyerik ki. Így meglehetősen áttekinthetetlen az egyes országok arzénkészlete.

A világ termelése gyengén csökkenő irányzatú. Példaként említhetjük, hogy míg 1950-ben a világtermelés As_2O_3 -ban kifejezve évi 60 ezer tonna volt, 1960-ra évi 35 ezer tonnára csökkent. A csökkenés oka főként az, hogy az As ipari hasznosítását mindenütt, ahol más anyaggal helyettesíthető, visszaszorítják, mert mérgező sajátosságai miatt mind a gyártáskor, mind a felhasználáskor komoly veszélyt jelenthet.

A fő As-termelő országok: Svédország, Mexikó, Franciaország, Egyesült Államok stb.

Régebben az arzént festékként, majd a gyógyászatban, sőt kozmetikumként is használták, később kártevők ellen növényvédőszerként alkalmazták. Újabban ezek az alkalmazások nagyrészt elsorvadnak, ezért csökken a termelése, sőt a meglevő készletek máris nagyobbak, mint az igény. Csökken a világpiaci ára is. A nagyon nagy tisztaságú fém As ára 250 dollár/kg (1968-as adat).

Az As-prospekció módszerei

A realgár- és az auripigment-telepek élénk vörös és sárgás színükkel, felszíni kibúvásban elárulják magukat, különösen szárazabb klímájú országokban (pl. Kína, Irán, Kis-Ázsia). Nedvesebb klíma mellett arzénvirág keletkezik, mely fehér, fémes színű, kevésbé feltűnő.

Arzénprospekcióval főként azért foglalkoznak, mert az As indikátora (nyomjelzője) lehet Co-, W-, Cu-, Au- és Ag-telepeknek. Általában talajgeokémiai eljárásokat alkalmaznak e célra (pl. R. MARTINET, 1956). Mások pl. V. H. WARREN és munkatársai (1964) bio-geokémiai prospekciós eljárással érték el jó eredményt. Egy „Douglas Fir” nevű fenyőfélésegy friss hajtásainak hamujában az anomálierületeken jól észlelhető arzéndúsulásokat állapítottak meg. Ezt a módszert nemesfémek prospekciójára használhatóbb eljárásnak találták, mint a talajgeokémiai vizsgálatokat.

Antimon

H. ONISHI és E. B. SANDELL (1955) a különböző közettípusok átlagos Sb-tartalmát vizsgálták. Saját eredményeik és irodalmi adatok átlagolásából a 29. táblázat eredményeit nyerték.

29. táblázat

Szerintük a magmás kőzetekben az antimon tartalom átlagértéke (az összes közettípusokat figyelembe véve) kb. 0,2 g/t és az Sb/As arány kb. 0,1. Az Sb-re nyert régebbi átlagértékek ezek szerint túl magasak voltak, ennek fő oka a régebbi analitikai eljárások

	Sb g/t	Sb/As
Gránitok	0,24	0,2
Semleges kőzetek	0,2	~ 0,05
Bazaltok és diabázok	0,19	~ 0,1
Gabbriók	0,1	~ 0,1
Ultrabázisos kőzetek	0,1	0,1
Palák	1,2	~ 0,1
Tengeri vörösgyagok	1,0	~ 0,1

pontatlanságában keresendő. Jelenleg neutronaktivációs eljárással nyerhetők a sokkal megbízhatóbb eredmények.

Az Sb geokémiai mérlege hasonló az arzénéhez, mert megállapítható, hogy az üledékes kőzetekben több az Sb-tartalom, mint amennyi a primer kőzetek mállásából származhat. Itt is, mint az As esetében, a felesleget vulkáni utóterméknek tulajdonítják.

Annyit mindenesetre a régebbi adatok is már mutattak, hogy az antimon gyakorisága a kőzetekben kb. egy nagyságrenddel kisebb, mint az As-é. Geo-kémiai jellege igen hasonló az As-hez. Szintén változó vegyértékű elemként jelentkezik a természetben. Kalkofil jellege miatt főként a szulfidfázisban található.

ONISHI és SANDELL szerint a fontosabb szulfidos ércekben az átlagos Sb-tartalom a következő:

galenitokban	500—10 000 g/t,
szfaleritokban	5—5000 g/t,
piritokban	25—2500 g/t,
arzenopiritokban	170—1160 g/t.

Az antimon önálló szulfidjai főként az epitermális szakaszban jelennek meg.

Az antimon fontosabb ásványjai

Gyakorlati szempontból a számos Sb-tartalmú ásvány közül csak néhány fontosabbról kell említést tennünk. Ezek az antimonit és öt komplex szulfid-ásvány: a pirargirit, a jamesonit, a berthierit, a tetraedrit és a famatinit. Ezeken kívül másodlagos ásványként jelennek meg az oxidációs zónában az „antimonvirág”-nak nevezett antimon-oxidok.

A termésantimon előfordul ugyan a természetben, de igen ritka és gyakorlati jelentősége nincs.

Antimonit: Sb_2S_3 , sötétszürke, gyengén fémes fényű ásvány, a hidrotermális ércesedés hideg szakaszában jelenik meg. Gyakran tartalmaz nemesfémeket, különösen Au-t. A fiatal arany—ezüst formációban gyakori kísérő-ásvány.

Pirargirit: Ag_3SbS_3 (sötét-vörösezüstérc); mivel ez az ásvány inkább ezüsttartalma, mint Sb-tartalma miatt jelentős, az ezüst ásványainál már szoltunk róla.

Jamesonit: $4\text{PbS} \cdot \text{FeS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$, a hidrotermális ércelemeknek egyik gyakran előforduló antimontartalmú ólom—vas-szulfidja.

Berthierit: $\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, antimonittal és jamesonittal társulva fordul elő epitermális képződményekben.

Tetraedrit (antimonfakóérc): Cu_3SbS_3 , a fakóérc-sorozatnak antimonban leggazdagabb tagja. A vasban szegény réz—arzen-szulfidos telepeknek gyakori ásványa. Gyakran ezüsttartalma is számottevő.

Famatinit: Cu_3SbS_4 , a luzonittal rokonságban áll, a luzonitsorozatnak antimonban gazdag tagja. Nevét az argentinai Famatina-ról, elsőként megismert lelőhelyéről kapta. Viszonylag ritka ásvány, az As-tartalmú luzonitnál is ritkább.

A primer szulfidos antimonásványokból másodlagosan képződött antimon-oxidok közül megemlítendő a *valentinit*, a *senarmontit* (Sb_2O_3) és a sárga színű *antimonokker*.

Az antimon fontosabb előfordulásai és gazdasági adatai

Antimon kinyerésére négyféle teleptípust használnak fel: 1. szekunder antimon-oxidos telepeket, 2. antimonittelepeket, 3. kvarc- és kalcedontelepeket antimonitimpregnációval és rendszerint jelentős nemesfém-tartalommal, 4. antimontartalmú komplex szulfidos telepeket, ahol az antimon kinyerése a más ércekre való feldolgozás mellékterméke. Önállóan csak az 1. és 2. teleptípust használják fel antimon kinyerésére.

A legjelentősebb antimontelegek Kínában, Dél-Afrikában, Bolíviában, Mexikóban, Japánban vannak. Ezek az országok az antimon-világtermelés fő szállítói.

Az antimon világtermelése kisebb ingadozásoktól eltekintve gyengén emelkedő irányzatú, pl. 1950-ben 40 ezer tonnát, 1960-ban 50 ezer tonnát termeltek.

A nagy tisztaságú antimon ára 1967-ben kg-onként 300 dollár volt. A kevésbé tiszta fémtermék ára azonban lényegesen kisebb.

Alkalmazási területe meglehetősen széles körű. Csapágyfém-ötvöző, betűfém készítéséhez használják. Ólommal ötvözve annak keménységét igen megnöveli. Használja az üvegipar, a gumiipar, továbbá a festékipar is. A hűtőgépgyártásban termoelektromos hűtőelemek készítésére alkalmazható a Sb és Bi. Az akkumulátorok ólomanyagának ötvöztetésére is használják.

B i z m u t

Kalkofil jellegű elem, mely az utómagmás kristályosodásnak főként a pneumatolitos és magas hőfokú hidrotermális szakaszában kristályosodik.

A magmás kőzetek közül inkább a savanyúbbakban, mint a bázisosokban dúsul. V. M. GOLDSCHMIDT (1954) feltételezése szerint a Bi^{3+} az ásványokban a Ca^{2+} -iont helyettesíti. E feltevés azonban a későbbiek során nem minden esetben igazolódott. Így például R. R. BROOKS, L. H. AHRENS és S. R. TAYLOR (1960) vizsgálatai szerint a Ca-ban viszonylag szegényebb savanyú kőzetek Bi-tartalma sem kevesebb, mint a Ca-dús bázisos kőzeteké. Ugyanezek a szerzők nem találtak jelentős Bi dúsulást apatitban, aktinolitban, wollastonitban stb.

Gyakran előfordul Bi-dúsulás pegmatitos ásványokban, ritkaföldfémek helyettesítőjeként is. BROOKS és AHRENS (1961) monacitban észlelt Bi-dúsulást, feltehetően $\text{Rf}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ helyettesítés (három vegyértékű ritkaföldfémeknek Bi-tal való helyettesítése) következtében.

GOLDSCHMIDT a galenitek esetében Bi—Tl-korrelációt észlelt.

BROOKS (1961) szerint ez a korreláció a szilikátos kőzetekben is fennáll. Az ólomércekben a Bi és Tl együttes előfordulása az alábbi helyettesítéssel értelmezhető:



ezt ionsugaraik hasonlósága teszi lehetővé, habár a Bi^{3+} és Pb^{2+} , valamint a Tl^{+} ionsugara között a különbség jelentősebb, mint a helyettesítésekénél általában lehetséges, $\pm 15\%$ ($r_{\text{Tl}^{+}} = 1,40 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,09 \text{ \AA}$, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,32 \text{ \AA}$). Kérdés, hogy hasonló elképzeléssel a szilikátokban miként lehet értelmezni a Bi—Tl koherenciát.

A bizmut a pneumatolitos—turmalinos telepekben, a katatermális Co-Bi-U-formációban és a mezotermális Ag-Co-Ni-Bi-U-formációban önálló ásványai-val szerepel. Ezenkívül a galenitokban — különösen a magasabb hőmérsékleten keletkezett ércekben — található jelentékeny mennyiségben.

A Bi fontosabb ásványai

A *természbizmut* fémes fényű, ezüstfehér színű, vöröses rózsaszínű árnyalattal. A természetben viszonylag ritkán fordul elő, de a bizmutin és a bizmut-telluridok mellett kis mennyiségben sokszor megtalálható.

Bizmutin: Bi_2S_3 , a pneumatolitos fázistól a hidrotermális fázisig előfordul, főleg azonban a nagy hőfokú hidrotermális telepekben gyakori. Világosszürke színű, ortorombos kristályrendszerbe tartozó ásvány. Gyakorlati szempontból ez a bizmut legfontosabb ásványa. A tiszta bizmutin Bi-tartalma 81,2%.

Bizmutotantalit: BiTaO_4 , Kelet-Afrikában gránitpegmatitban találták meg, ritka ásvány.

A nagy hőfokú hidrotermális telepekben a Bi gyakran társul arannyal, tellurral és szelénnel. E társulás ásványai: *tetradimit*: $\text{Be}_2\text{Te}_2\text{S}$, *szilvanit*: AuAgTe_4 , *guanajuatit*: $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$.

A felsoroltakon kívül még negyvennél több, kisebb jelentőségű Bi-tartalmú ásvány ismeretes.

Az önálló ásványokban való megjelenésén kívül fontos a bizmutnak a galenitokban való előfordulása. Feltevések szerint a Bi a galenitrácsban az ólmot helyettesítheti. 1000 g/t Bi-ot tartalmazó galenitmintában az ásvány sajátságai még változatlanok, ha azonban a $\text{Pb} \rightarrow \text{Bi}$ helyettesítés olyan mérvű, hogy a Bi-tartalom a 10 000 g/t-t is eléri, akkor már az ásvány hasadási és egyéb tulajdonságai és észrevehető változást mutatnak. Már említettük a GOLDSCHMIDT által a galenitokban észlelt Bi—Tl-korrelációt. D. O. ONTOEV és munkatársai (1960) a bukukai nagy Bi- és Ag-tartalmú galenittelep ásványos örszetételét és a Bi- és Ag-tartalom korrelációját vizsgálták. Főként azokban a galenitmintákban volt nagy Bi-tartalom, melyekben *beegerit* ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_9$)-zárványok fordultak elő, de gyakran zárványmentes galenitmintákban is sok Bi és Ag mutatkozott. Az ilyen mintákban az igen erős Ag—Bi-korreláció a szerzőket *matildit* ($\alpha\text{-AgBiS}_2$) jelenlétének feltételezésére vezette. A matildit a PbS -dal izomorf sort képez. A galenitok matildittartalma, továbbá a Bi és Ag mennyiségének növekedése között határozott összefüggést találtak, ugyanakkor csökkent a Pb-tartalom.

Galeniten kívül kalkopiritben, piritben, szfaleritben, tetraedritben fordul elő bizmut.

A Bi gazdasági adatai

Sok éven át Bolívia szállította a világ bizmuttermelésének döntő részét. A 4900 m magas Tasna-hegyet, mint a világ legnagyobb bizmutlelőhelyét em-

legetik. Eredetét tekintve pneumatolitos telepnek tartják, ásványtársasága is ennek felel meg.

Peruban és Mexikóban mezotermális bizmuttelepek ismereteseek és bizmut—szelenid-tartalmú teléreket is találtak.

A bizmut a nagy bizmuttelepeken kívül az ólomraffináló üzemek és a rézkohászati üzemek hulladékanyagának feldolgozásából kerül elő.

A bizmut világtermelése meglehetősen állandó jellegű. 1950-ben évi 900 tonnát, 1960-ban pedig kb. 1400 tonnát termeltek. 1960-ban a Bi-termelésben Peru járt az élen (kb. 350 tonnával), utána következett Mexikó és Bolívia.

A bizmut világpiacon ára, ha a fém nagy tisztaságú, 20 dollár/kg (1967).

A bizmutnak jelentős szerep jut a reaktorteknikában. Mint kis neutronbefogási keresztmetszettel rendelkező elem, igen előnyösen alkalmazható hőkövetítő közegként. Vegyületeit és a különböző bizmutkészítményeket a vegyszergyártásban és a gyógyszeriparban alkalmazzák.

A bizmut kinyerési lehetőségei még nincsenek teljesen kiaknázva, mivel az ólom- és rézércet feldolgozásánál nem minden esetben foglalkoznak a melléktermékek kinyerésével. A gyöngyösoroszi színesércet feldolgozásánál is figyelemmel kell kísérni a bizmut esetleges dúsulását a gyártási melléktermékekben.

A hazai Bi-előfordulások közül legjelentősebbnek látszik a Börzsöny hegységi, rózsabányai ércesedés arzenopirit, pirrhotinos ásványtársulása (400—2500 g/t Bi).

S z e l é n

A szelén a periódusos rendszerben a kén alatt és a tellur fölött helyezkedik el, geokémiai viselkedése e két elemhez mutat nagyfokú hasonlóságot.

A szelén földkéregbeli eloszlására vonatkozóan részletes adatok csak újabban váltak ismeretessé. Kénnel való szoros kapcsolata révén és hasonló ionsugara miatt a szulfidok rácsában gyakran helyettesíti a ként. E helyettesítés valószínűsége magasabb hőmérsékleten keletkező ásványok esetében nagyobb. A Se:S arány az alacsony hőmérsékleten keletkezett ásványokban 1:25 000-től 1:70 000-ig terjed, míg a nagy hőmérsékleten keletkezett szulfidásványokban az arány 1:400 és 1:20 000 között változik. Ez tehát azt jelenti, hogy a hidrotermális ércásványokban található Se mennyisége a keletkezési hőmérséklet csökkenésével általában csökken, ennek valószínű okát is meg tudjuk adni. A Se^{2-} és S^{2-} ionrádiuszai kissé különböznek ($\text{Se}^{2-} = 1,92 \text{ \AA}$, $\text{S}^{2-} = 1,74 \text{ \AA}$). E különbség helyettesítésben természetesen kisebb akadályt jelent, ha a keletkezési hőmérséklet nagyobb.

A szulfidos érc oxidációs zónájában a kén könnyebben oxidálódik, mint a szelén; a szulfátok pedig a talajvízzel könnyen elszállítódnak. Ennek eredményeképpen az oxidációs zónában a kén és a szelén határozott különválása megfigyelhető. Erősen oxidálóképes környezetben szelenitok és szelenátok is képződhetnek; ezek jól oldhatók, így szintén elszállítódnak. A szeleniteket azonban a talajok vashidroxidja is megkötheti nehezen oldódó bázisos vas-szelenitok képződése révén.

A Se fontosabb ásványai

A szelén a természetben *terméselemként* kristályos és amorf állapotban is előfordul. Szelenidércekből keletkezhet. A kristályos termésszelén többféle kristálymódosulatban jelenhet meg. Gyakorlati jelentősége csekély.

Vegyületeiben a szelén — az oxidációs állapottól függően — fém-szelenid, szulfoszelenid, szelenit és szelenát alakban fordul elő. Az önálló Se-ásványok a természetben meglehetősen ritkák, főleg az epitermális telepeken fordulnak elő.

Az ismertebb szelenidásványok a következők:

Klockmannit: CuSe , rendszerint kevés Ag-t is tartalmaz. A nevezetesebb szelenérc-lelőhelyeken szórványosan előforduló ásvány.

Berzelianit: Cu_2Se , szintén ritka szelenid.

Eukairit: CuAgSe , kémiaiilag az előbbi ásványnak Ag-ban dús változata. Szelenérctelepeken viszonylag gyakori ásvány.

Naumannit: AgSe , gyakran kevés Cu-t is tartalmaz. Ritka ásvány.

Clausthalit: PbSe , kristályrácsa a galenittel megegyező. Hidrotermális érctelepeken más szelenidekkel együtt rendszerint megtalálható.

Guanajuatit: $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$, erről a bizmutásványról már a bizmut tárgyalásánál említést tettünk.

Ferroszelit: FeSe_2 , igen ritka ásvány.

Stilleit: ZnSe , a szfalerithez hasonló szerkezetű ásvány. A katangai érctelepben találták meg.

A Se fontosabb előfordulásai és gazdasági adatai

A Se a szulfidos telepek közül a hidrotermális és a pneumatolitos telepekben fordul elő, de az ún. „porfíros” rézérctelepekben, továbbá az epitermális arany—ezüst telérekben is megtalálható néha. Higany- és antimontelepekben is megtalálható, előfordul ezeken kívül vulkáni exhalációkban is. Hawaii szigetén a talajok szeléntartalmát a vulkáni tufákból származtatják. Dúsul azokban a növényekben, melyek Se-tartalmú talajon teremnek. Bolíviában, Argentínában találtak olyan szelenidteléreket is, melyekben szulfidásványok nem fordultak elő. E telérek a szelenideken kívül csak másodlagos szelenitásványokat tartalmaznak.

Agyagos üledékekben, homokkövekben is előfordul szelén, gyakran található üledékes vas-oxidos képződményekben és piritkonkréciókban is. Foszfátos telepekben, különösen ha pirittartalmúak, említésre érdemes Se-koncentráció fordulhat elő.

Mivel a Se önálló ásványai nagyon ritkák, ipari előállítása a szulfidos ércek feldolgozása révén keletkező ún. „nemesiszap”-ból történik.

A Se világtermelése annak ellenére, hogy ipari jelentősége viszonylag csökkent, lassan emelkedő irányzatú. Ennek oka a felhasználási körének szélesedésében rejlik. A világtermelés fém Se-ben 1950-ben 500 tonna volt, 1960-ban 797 tonnára nőtt és 1968-ban már az ezer tonnát is meghaladta. A legnagyobb Se-termelő országok: USA, Kanada, Japán, Svédország, Belgium.

A világgazdasági adatok csak a tőkés országokra vonatkoznak, de az irodalmi adatok szerint a Szovjetunióban is jelentős mennyiségű Se-t termelnek.

A szelén világpiaci ára, nagytisztaságú termék esetén kb. 15 dollár kilogrammonként.

A szelén hosszú éveken át a legismertebb félvezető elem volt. További értékes tulajdonságai fotoelektromos sajátságából adódnak. E tulajdonságok alapján néhány évtizede széles körű alkalmazást nyert az elektronikus iparban, a rádiógyártásban és a fotocellák előállításánál. Később más elemek a híradástechnikai iparból és általában az elektronikus iparból a Se-t kiszorították, de egyéb alkalmazási területei még mindig keresetté teszik. Alkalmazzák ötvözőként, a sárgarézhez adagolva annak megmunkálhatóságát nagymértékben növeli. Gumi vulkanizálására kén helyett olyan esetekben alkalmazzák, ha a gumi hőállóképességét kell növelni. Katalizátorként a kémiai és a gyógyszeripar alkalmazza.

A Se-prospekció módszerei

LEUTWEIN és STARKE (1957) a Harz-hegységben megkísérelte a Se felkutatására az ismert prospekciós eljárások alkalmazását. A Se prospekciójára tudvalevően számosan javasolták a geobotanikai módszert és a gyakorlatban is sok esetben jó eredményt értek el vele, mert a növényekben, illetve a növények hamujában mutató magasabb Se-tartalom szeléndúsulások nyomára vezetett. MILLER és BYERS (1937) a növényeket Se-feltevő képességük alapján három csoportra osztotta:

1. A határozottan szelenofil növényfajták, melyeknek fejlődéséhez — a feltételezések szerint — a talajban az átlagosnál nagyobb Se-koncentráció szükséges. Ezek a növényfajták tehát indikátor-növényeknek tekinthetők, mert már megjelenésük is Se-anomáliára utal. Ilyenek pl. az *Astragalus greenti*, a *Stanleya pinnata*, a *Xylorrhiza* és az *Oenopsis*. A szelenofil növények hamujában 1000 g/t-nál több Se is található.

2. A közepesen szelenofil növények csoportja, melyeknek fejlődése szelénben szegényebb talajban is biztosítottnak látszik. Ezek hamujában 1–100 g/t szelén található.

3. Az utolsó csoportba azok a növények tartoznak, melyeknek hamujában a szelén csak igen gyenge nyomokban vagy ki sem mutatható mennyiségben fordul elő.

Természetesen a növények szelénfelvétele nem a talajok összes Se-tartalmának, hanem csak az oldható vegyületekben jelen levő Se mennyiségének függvénye. LEUTWEIN és STARKE megállapításai szerint a közép-európai humid éghajlaton a talajban a Se főként nehezen oldható bázisos vas-szelenitek alakjában fordul elő, így a geobotanikai prospekció itt nem vezet eredményre. Említett szerzők a vizsgálati területükön eredményesebbnek találták a talajprospekciót. Laboratóriumi eljárást is kidolgoztak a Se érzékeny kimutatására a talaj-, illetve kőzetmintákban.

T e l l u r

Geokémiai tulajdonságaiban a Se-hez nagyon hasonló kalkofil nyomelem. Annak ellenére, hogy földkéregbeli gyakorisága igen kicsi, mégis hajlamos önálló ásványok képzésére.

A Te a szulfidos telepek elsőként kiváló ásványaiban dúsul. A szulfidos érctelepekben (elsősorban a rézércekben) vagy izomorf helyettesítőként jelenik meg, vagy önálló ásványokat — telluridokat — képez.

A Te fontosabb ásványai

Főleg Au, Ag, Hg, Cu, Ni, Pb és Bi-tal társulva alkot ásványokat, sőt Pt-telluridot is ismerünk (niggelit).

A Te a legtöbb ásványban az Au-mal és Ag-mal képez vegyületet, továbbá igen gyakran Bi-tal. A felsorolásban szereplő többi fémek telluridjai ritkábbak. A Te csaknem az egyetlen elem, amely arannyal természetes vegyületet alkot. E telluridok málláskor telluritokká oxidálódnak.

A fontosabb tellurásványok: *hessit* (tellurezüst): Ag_2Te ; *kalaverit*: AuTe_2 ; *rickardit*: CuTe_3 ; *kolorádóit*: HgTe ; *altait*: PbTe ; *szilvanit*: AuAgTe_2 ; *petzit*: Ag_3AuTe_2 ; *tetradimit*: $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$; *tellurszelenid*: Te_3Se_2 ; *nagyágit*: $\text{AuPb}_6\text{S}_8(\text{Te}, \text{Sb})_5$. (Meg kell jegyeznünk, hogy a nagyágit összetétele az egyes szerzők szerint eléggé különböző és ezért bizonytalan, képletét D. GIUSCA nyomán közöljük.) Romániában és Japánban terméstellurt is találtak.

Az arany és az ezüst telluridjai az aranytelepek tipikus ásványai. Az arany és a tellur szoros kapcsolatára jellemző, hogy csaknem minden tellur-előfordulás aranytartalmú és ugyanakkor jóformán minden aranyelőhelyen tellurt is kimutathatunk. E telepekben azonban a szelén alárendeltebb szerepű.

V. V. SCSEBINA (1937) szerint az egyes fémek tellurid-képző hajlama a következőképpen növekszik:



Az e sorozatban szereplő fémek bármelyikének telluridjával a tőle jobbra következő többi fémnek csupán telluridjai fordulhatnak együtt elő, szulfidjai nem. Pl. az Au telluridja az összes említett fém szulfidjaival együtt előfordulhat (mivel ezek a sorban tőle mind *balra* állnak), a Cu telluridja mellett azonban a többi fém csak telluridként lehet jelen (mivel mindegyik a Cu *jobb* oldalán sorakozik).

A Te világgazdasági adatai

A tellur ipari kinyerése legnagyobbbrészt kohótermékekből történik. A rézkohászatban az anódiszapban dúsul. A nemesfém-feldolgozásnak is állandó mellékterméke. Kinyerése néhány tized %-nyi Te-tartalom esetén már gazdaságos lehet.

A legrégebben ismert aranytelluridok az Erdélyi Érchegységből kerültek ki (nagyágit, tetradimit, szilvanit).

A hidrotermális ércek közül a hipo-, mezo- és epitermális telepekben egyaránt találtak Te-t. A hipotermális teleptípusba tartozik a Ny- ausztráliai és az ontariói Te-előfordulás. Te-tartalmú mezotermális telepek találhatók a Szovjetunióban (Altáj), az Egyesült Államokban (Colorado), továbbá ide tartoznak a Sierra-Nevada arany-kvarctelérei.

Epitermálisak a romániai (Săcărîmb) és a colorádói (Cripple Creek) telepek, valamint Japán tellur-előfordulásai.

A tellur néhány alkalmazási területen a szelént helyettesíti. Így a metal-

lurgiában rozsdamentes acélötvözőként, a kerámiában festékanyagként használatos, sőt bizonyos mértékben a félvezetőgyártásban is átveheti a szelén szerepét. Használják még a szintetikus kaucsuk előállításánál, termoelektromos generátorok készítésénél.

A tellur iránti érdeklődés azonban még korántsem olyan mértékű, mint a szelén iránti, bár alkalmazási köre bővül. A világtermelés átlag évi 150—200 tonna. A fő termelő az USA, utána a Szovjetunió, Kanada, Peru, Japán következik. Világpiaci ára kb. 5 dollár/kg.

2. A BÁZISOS KÖZETEK BEN DÚSULÓ RITKAELEMEK

E fejezetben azokkal az elemekkel foglalkozunk, amelyek főként az ultrabázisos és bázisos kőzetekben dúsulnak. Jelentőségük és számuk lényegesen kisebb, mint a savanyú kőzetek ritkaelemei. Ide sorolhatók a V, Cr, Ni, Co és a platinafémek. A Sc-ot is ide kellene sorolnunk, mert általában inkább a bázisos kőzetekben dúsul, mint a savanyúakban. Tekintve azonban, hogy fontosabb ipari dúsulásai egyes ón—volfrámtelpepekhez és a nióbátokhoz kapcsolódnak, a ritkaföldfémekkel egyidejűleg az előzőekben már ismertettük.

V a n á d i u m

Földkéregbeli gyakorisága meghaladja a 100 g/t-t és így csak az általunk bővített értelemben tartozna a ritkaelemek közé, mégis a régebbi értelmezés szerint is ide sorolták, mert nagymértékben szórt elem.

Geokémiailag a Cr-mal, a Ti-nal és a Fe-mal áll szoros kapcsolatban. A természetben leggyakrabban 3- és 5-vegyértékű alakban fordul elő. Háromértékű alakban a magmás kristályosodásnál a vasat helyettesíti, ezt ionsugarának mérete is lehetővé teszi ($V^{3+} = 0,65 \text{ \AA}$; $Fe^{3+} = 0,72 \text{ \AA}$). GOLDSCHMIDT (1954), RANKAMA és SAHAMA (1950), továbbá WAGER és MITCHELL (1948) adatainak összevetése nyomán a magmás kőzettípusok átlagos V-tartalma a következő:

Peridotitok	90 g/t
Gabbriók	225 g/t
Dioritok	170 g/t
Granodioritok	140 g/t
Gránátok	17 g/t

Látható tehát, hogy ha a kőzeteket a növekvő savanyúság szerint rendezzük, olyan egymaximumos görbét kapunk, melynek maximuma nem a legbázisosabb kőzeteknél, hanem az olivingabbbróknál van.

Az üledékes fázisban a V igen elterjedt. Agyagos kőzetekben, bitumenes palákban, hidroxidos vasércekben, bauxitokban jelentékenyen dúsul. A vanádium gazdaságos kinyerése is — döntő részben — üledékes kőzetekből történik, erre később még visszatérünk.

A V fontosabb ásványai

Annak ellenére, hogy a V típusosan szórt elem, mégis viszonylag sok V-tartalmú ásvány ismeretes. Ennek legfőbb oka az, hogy 5-, 4- és 3-vegyértékű alakban is előfordulhat a természetben és komplex vegyületekbe is hajlamos beépülni.

Ásványaiban leggyakrabban vanadát alakban fordul elő, azonban néhány oxidja és szulfidja is ismeretes.

Szulfid alakban a V kinyerése csak egyetlen telepből (Peru) történik. Jelentősebb V-tartalmú szulfidásványok a *patronit*: V_2S_5 és a *szulvanit*: $3Cu_2S - V_2S_5$, vanádium—réz kettős szulfid.

Vanádium-oxidok is ritkák, ilyen pl. a *vanádiumokker*: V_2O_5 , mely inkább csak ásványtani ritkaság és a *coulsonit*: $(Fe, V)_3O_4$, mely lényegében V-tartalmú magnetit. Ez utóbbi ásvány Indiában fordul elő, V-tartalma az 5%-ot is eléri.

Vanadátok — a molibdátokhoz hasonlóan — izomorf sort képeznek, melyben vanadátgyökök helyettesíti a foszfát- vagy arsenátgyököket.

A legfontosabb vanadátok:

Vanadinit (ólom-kloro-vanadát): $Pb_5Cl(VO_4)_3$, galenites érctelérek felszíni mállási zónájában található.

Descloizit: $Pb(Zn, Cu)(OH)VO_4$, néha vanadinnal társulva jelenik meg, Katangából ismeretes.

Chileit, ólom-réz-vanadát, kémiai összetétele bizonytalan, majdnem mindig arsenátokkal társul.

Pucherit: $Bi(VO_4)$, érctelepek oxidációs zónájában található.

Mottramit: $Pb(Cu, Zn)(OH)VO_4$, ólom- és réz-vanadát, a jáchymovi érctelepben fordul elő.

Volborthit: $(Ca, Cu)(OH)VO_4$, réz- és kalciumtartalmú komplex vanadát, az Ural-hegységből ismeretes.

Roscoelit, vas-mangán-alumínium és kálium-sziliko-vanadát, V_2O_5 -ben gazdag muszkovit.

Carnotit: $K_2(UO_2 \cdot VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, a Colorado-plató telepeinek fontos ásványa.

Francevillit: $(Ba, Pb)O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5$, új ásvány, melyet 1957-ben írtak le.

A V szilikátásványai:

Ardennit: $Mn_5Al_5(As, V)O_4Si_5O_5 \cdot 2H_2O$, alumínium- és mangán-vanado-szilikát.

Lavrovit, V- és Cr-tartalmú diopszidféleség.

Vanadiolit, nem egységes ásvány, hanem vanadátok és augit elegye.

Néhány fontosabb V-előfordulás*

A világ vanádiumtermelésének jelentékeny része a *coloradói telepből* kerül ki. A V-tartalmú üledékes összletek a triászba, illetve a jurába tartoznak.

* Itt említjük meg a legfontosabb üledékes V-telepeket is. Dúsulási módjáról az üledékekben a későbbiek során beszélünk.

A triász arkózás homokkövek színe vörös-barnászvöröstől zöldig, zöldesszürkéig változik. Jelentősebb mennyiségű V-t a szürke, zöldesszürke homokkövek tartalmaznak. A felsőjura arkózák leginkább barnászöld vagy szürkészöld színűek. A vanádiumban gazdag homokkövek rendszerint jelentős mennyiségben tartalmaznak szerves anyagokat is (fosszilis növénymaradványokat).

A telepek vanádiumtartalmának átlaga 1% és 5% közötti, egyes agyagosabb rétegekben azonban a 18%-ot is eléri. A coloradói telepek — mint ismert — jelentős urán- és réztartalmúak.

Peru vanádium-előfordulásai évtizedeken át vetekedtek jelentőségben a coloradói telepekkel. A vanádiumban legdúsabb üledékek kréta időszi vörös színű agyagpalák, melyeket aszfaltittelérek járnak át. A vanádium itt főként patronit alakban van jelen. A patronitban V-on és S-on kívül jelentékeny mennyiségű Ni-t, Ti-t, Mo-t is találtak. A felszíni zónákban a patronit vanádátkká oxidálódik. Az eredeti patronitos telep már kimerült, de a 3–6% V-t tartalmazó oxidált, sötét palából még van készlet.

Délnyugat-Afrikában számos vanádium-előfordulás ismeretes, ezek egyike-másika gazdaságilag is jelentős. Megemlíthető a tsumebi előfordulás, ahol a vanádium mottramit alakban, és az abenabi előfordulás, ahol főként descloizit alakban fordul elő. H. SCHNEIDERHÖHN (1929) a dél-afrikai vanádiumtelepeket biogén eredetűnek tartotta.

A felsoroltakon kívül még számos európai, ázsiai és amerikai vanádium-előfordulás ismeretes, melyek közül több ipari szempontból is számításba jön.

Az európai előfordulások közül *Finnország* telepei a legjelentékenyebbek: 1958-ból származó adatok szerint a világtermelésben a harmadik helyet foglalja el. A vanádium amfibolitok és gabbrók magnetitjében és ilmenitjében dúsul, melyek ugyanakkor Cr-, Mn-, Ni-, Co- és Cu-ban is gazdagok. A legjelentékenyebb V-forrás Finnországban az Otanmäki titánvasérc-bánya, ahol az érchen 65% Fe és 3% Ti mellett 0,23% V található.

A V-prospekció irányelvei

Az ismertebb telepek további felsorolása helyett a vanádiumprospekció szempontjából hasznosabb, ha bemutatjuk P. NICOLINI (1960) összefoglalását, mely a teleptípusok általános jelleget ismerteti. Szerző többek között az anyakőzet korára, jellegére, az ásványtársulásokra, a képződési körülményekre vonatkozó adatokat is közöl. Az anyakőzet igen különböző lehet: arkózás homokkő, agyagpala, foszfátok, csillámpala, bauxitok, karbonátos kőzetek és primer, bázisos jellegű magmatitok (nefelinszenitek, diabázok, gabbrók, peridotitek).

Összefoglalóan megállapítható, hogy a világ legnagyobb vanádiumkészletei homokkövek agyagfrakciójában találhatók, a magmatitok közül pedig a gabbrók szolgáltatják a legtöbb vanádiumot.

Az anyakőzet színe és V-tartalma között nem lehet jellegzetes összefüggést találni, a kőzet lehet szürke, zöldesszürke, barnás, vöröses színű, fekete; a foszfátos kőzetek esetén pl. világossárga vagy fehér is. A színeknek ez a sokféle változata arra utal, hogy vanádiumtelepek különböző környezetben, eltérő redox-viszonyok mellett képződhetnek.

Az üledékes kőzetekben található V-dúsulások egyik leggyakoribb jellemzője a kőzetek szervesanyag-tartalma; a bitumenes kőzetek csaknem kivétel

nélkül jelentős vanádiumtartalmúak. Bár a szervesanyag szerepét a V dúsításában régebben már tisztázottnak tekintették, újabban ismét a vitatott problémák közé került. (A szervesanyagok dúsító hatásánál egyébként erről már megemlékeztünk.)

Noha vanádiumdúsulás tengeri és szárazföldi eredetű képződményekben egyaránt előfordulhat, mégis megállapítható, hogy jelentékeny vanádiumtartalmú üledékes telep kialakulására a trópusi klímaviszonyok hatnak legkedvezőbben.

A vanádium jellemző nyomelemtársulása: Ti, Mo, Cr, továbbá P, Cu, Co, Pb, Zn, Ni, Ag, Mn, Se és néha ritkaföldfémek is.

NICOLINI a vanádiumdúsulások lehetőségeit négy fő típusba foglalta össze:

1. bitumenes üledékekben,
2. trópusi körülmények között képződött üledékekben (pl. laterites agyagokban),
3. tengeri eredetű képződményekben,
4. magmás kőzetek Fe-, Ti-tartalmú ásványaiban.

A V világgazdasági adatai

A vanádium legnagyobb felhasználója az acélipar. Világtermelésének 90%-át különleges acélfajták előállítására használják fel, mert a Cr után a V a legfontosabb acélnemesítő fém. A világtermelés kb. évi 4000 tonna (1958), ennek 3/4-ed részét az USA (Colorado) szolgáltatja.

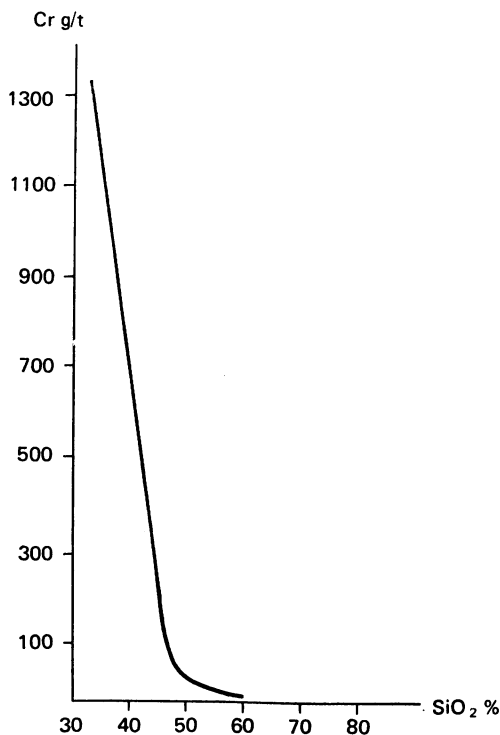
1 kg vanádium ára 7,7 dollár, de a nagy tisztaságú vanádium ára ennek az értéknek 5–6-szorosát is eléri.

Az acéliparon kívül újabban a reaktorteknika is alkalmazza. Gyors neutronokkal szemben kicsiny a befogási keresztmetszete, ezért gyors neutronokat termelő reaktorok konstrukciós anyagaként igen jól bevált. Termikus neutronok esetében azonban nem alkalmazható.

A vegyipar (kénsavgyártás, műgumigyártás) katalizátorként használja fel. Az üveg- és kerámiaipar színező anyagként használja.

K r ó m

A króm csak tágabb értelemben sorolható a ritkaelemek közé, mert egyrészt a klarkja is viszony-



24. ábra. Összefüggés a kőzetek SiO₂- és Cr-tartalma között FRÖHLICH (1960) szerint

lag nagy, másrészt — és ez a nyomósabb ok — telepszerű előfordulásai miatt nem tekinthető szórt elemnek. A természetben leginkább 3-vegyértékű, ritkábban 6-vegyértékű alakban fordul elő.

A magmás kőzettípusok Cr-tartalmára vonatkozó vizsgálatok azóta váltak pontosabbakká, amióta az elemzési módszerek fejlesztése révén a kis mennyiségű Cr meghatározása megbízhatóbbá és egyben gyorsabbá is vált.

F. FRÖHLICH (1960) a Cr meghatározására kolorimetriás eljárást alkalmazott. Reagensként difenilkarbazidot alkalmazva 1 μg Cr/l érzékenységet és kb. 2% relatív pontosságot ért el. E módszer segítségével 227 kőzet- és ásvány-minta Cr-tartalmát határozta meg és a nyert adatokból a legfontosabb kőzet-típusok átlagos Cr-tartalmára a következő eredményeket nyerte:

peridotit	3400	g/t,
gabbró	340	g/t,
diorit	68	g/t,
gránit	2	g/t,
nefelinszienit	0,79	g/t.

A Cr-nak az ásványösszetevők közötti megoszlására vonatkozóan a szerző a bazaltos kőzeteket tanulmányozta. Vizsgálatai szerint

földpátban	327	g/t,
magnetitben	388	g/t,
olivín + ércfrakciókban	680	g/t,
piroxénben	560	g/t található.

A fenti adatok mutatják, hogy a Cr döntő részét a kőzet színes ásványos elegyrészei tartalmazzák. A piroxének igen magas Cr-tartalma figyelemre méltó, erre vonatkozóan más szerzők hasonló adataira is hivatkozhatunk. A Cr valószínűleg a piroxén rácsába beépült és nem Cr-ásvány zárványok alakjában fordul elő. Az ionméretek alapján a Cr^{3+} -, a Fe^{3+} - és Al^{3+} -ionokat helyettesítheti.

Már a kőzetekre az előbbieken megadott Cr-tartalmak alapján is látható, de több szerző egybehangzó véleményével is megerősítést nyer az a megállapítás, hogy a magmás kőzetek Cr- és SiO_2 -tartalma között egyértelműen *fordított* összefüggés mutatkozik (24. ábra).

A Cr-nak más elemekkel való kapcsolatát is vizsgálták. K. K. TUREKIAN (1963) bazaltos kőzetek Cr- és Ni-tartalmának korrelációját figyelte. A két elem korrelációs koefficiense — kb. 100 bazaltelemzés alapján — +77-nek adódott. A bazaltmagma kristályosodása folyamán a Cr/Ni arányban jelentékeny változást nem találtak. A Cr/Ni arány középértékben 1,3 és 1,6 között változik.

A savanyú kőzetekben M. H. CARR és K. K. TUREKIAN (1962) a Cr-tartalom és a Mg-tartalom között észlelt pozitív korrelációt, azonkívül azt is megállapították, hogy a Ca-ban dús kőzetek Cr-tartalma jelentősen nagyobb, mint a Ca-ban szegény kőzeteké. A nagyon kis mennyiségű Cr-tartalmak igen pontos meghatározására a szerzők neutronaktivációs eljárást alkalmaztak.

A Cr viselkedésére a mállási folyamatok alatt, továbbá dúsulására laterites, bauxitos és agyagos kőzetekben később visszatérünk. Hat vegyértékű alakban a Cr a természetben csak szélsőségesen oxidatív körülmények között jelenhet meg, még üledékes kőzetekben is.

A kőzetek utólagos elváltozása gyakran vezet Cr-dúsuláshoz. Így a szerdentesedett ultrabázisos kőzetek Cr-tartalma rendszerint figyelemre méltó.

A Cr fontosabb ásványai

Szulfidképzésre a Cr nem hajlamos. Gyakorlati szempontból egyetlen fontos Cr-tartalmú ásvány van, a *kromit*: FeCr_2O_4 . Spinellszerkezetű ásvány. Ultrabázisos és bázisos mélységi magmás kőzetek korai kristályosodási termékeiben és az ezekből keletkezett szerpentinekben gyakran telepszerűen is jelentkezik.

A kromitot gyakran kíséri más krómtartalmú, spinellszerkezetű ásvány is, ilyenek a *magnéziumkromit*: MgCr_2O_4 és a *pikotit*: $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$.

Erősen oxidatív körülmények mellett hat vegyértékű Cr is jelentkezhet a természetes *kromátokban*. A legismertebb kromátok a krokoit: PbCrO_4 , mely akkor keletkezik, ha ólomérctelepek krómtartalmú oldatok hatására elváltozást szenvednek, és a *lopezit*: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, mely a chilei salétromtelepben található.

Kromitérccek repedéseiben a króm gyakran szilikátokban is megjelenik, legismertebb ezek közül az *uvarovit*: $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (krómgránát).

A Cr legfontosabb előfordulásai és gazdasági adatai

A gazdaságilag legfontosabb Cr-érctelepek peridotites ultrabázisos kőzetekkel vagy szerpentinesedett ultrabázitokkal állnak kapcsolatban. Az érc kromit alakban fordul elő. A legfontosabb telepek Dél-Afrikában, Dél-Rhodéziában, Fülöp-szigeteken, Törökországban, Indiában találhatók. A Cr termelése lassan emelkedő irányzatú. A világtermelés 1950-ben 2,2 millió tonna, 1960-ban 3,3 millió tonna volt. (A fenti értékek kiszámításánál az urali krómérctermelést valószínűleg nem vették figyelembe).

A nyugat-magyarországi (Kőszegi-hg., Vas-hegy) szerpentines összletek átlagos Cr-tartalma BÖJTÖSNÉ (1966) vizsgálatai szerint 1300–1500 g/t.

A króm világpiaci ára a termék minőségétől függően 6 dollár és 130 dollár között változik kilogrammonként.

A krómot főként nemesacél-ötvözetek gyártására használják. A vegyipar, az üvegipar, a porcelánipar stb. krómigénye az acélipar mellett csak alárendeltebb jelentőségű.

A króm-prospekció módszerei

Cr-dúsulásokat — mint tudjuk — csak ultrabázisos, bázisos területeken, szerpentinesedett összletekben érdemes keresni. Cr-prospekcióra egyes szerzők az ún. „schlich” módszert ajánlják. G. A. WOOD és R. E. STANTON (1957) talajok krómtartalmának gyors meghatározására kolorimetriás módszert javasol. Difenilkarbazid segítségével (ezt a reagenst alkalmazta FRÖHLICH is a Cr pontos laboratóriumi meghatározására) 30 000 g/t és 5 g/t értékhatárok között 25%-os relatív pontosságú gyors terepi módszert is lehet nyerni.

A Cr hidrometallometriás prospekciója csak másodlagos telepek esetében kecsegtet eredménnyel.

N i k k e l

Hasonlóan a Cr-hoz, a Ni sem tartozik a szoros értelemben vett ritkafémek közé. Ugyanazon indokok alapján azonban mégis foglalkozunk vele. Megjegyez-

zük, hogy a kinyerésre érdemes, ismertebb Ni-telepek általában 1%-nál nagyobb Ni-tartalmúak, de újabban ennél kisebb koncentrációjú Ni kinyerésével is foglalkoznak.

A nikkel sziderofil elem, de kismértékben kalkofil jelleget is mutat. Különböző vegyértékű alakjai közül a kőzetekben leggyakrabban 2-, ritkábban 3-vegyértékű alakban szerepel.

A nikkelre jellemző, hogy a magmás kristályosodás kezdő szakaszában válik ki, illetve dúsul. Az ultrabázisos kőzetek közül az olivines peridotitok tűnnek ki a legnagyobb Ni-tartalommal. Az eddigi megfigyelések szerint az ultrabázisos kőzetek Ni-tartalma több tényezőtől függ, ezek közül az első a magmaolvadék kéntartalma. Ha ez kevés, akkor a Ni csaknem teljesen beépül az első kiválású szilikátásványok rácsszerkezetébe. Jelentékenyebb kéntartalom esetén a nikkel szulfidos kötésben a magmamaradékba kerül és később az egyéb fémszulfidokkal (Co, Cu, Pt stb.) együtt válik ki.

A másik tényező, mely az ultrabázisos kőzetek Ni-tartalmát befolyásolja, a Mg-tartalom. A Ni^{2+} - és a Mg^{2+} -ionok azonos ionsugara miatt a $\text{Mg} \rightarrow \text{Ni}$ izomorf helyettesítés könnyen bekövetkezhet. Azokban az ultrabázitokban tehát, melyekben Mg-tartalmú ásványok vannak, Ni-dúsulásra számíthatunk. L. R. WAGER és R. L. MITCHELL (1951) szerint az olivinben gazdag peridotitokban a Ni-tartalom átlag 1900 g/t, míg a piroxéndús peridotitokban legfeljebb 350 g/t Ni-tartalom található.

A szilikátos nikkeltelepek képződésének kiindulási anyagát tehát a Mg-dús olivines peridotitok és metaperidotitok (serpentinitek) szolgáltatják.

A Ni fontosabb ásványai

A két vegyértékű nikkel szulfidokat és arzenideket képez, mint pl. a *pentlandit*: $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$; a *nikkelin*: NiAs ; a *millerit*: $\gamma\text{-NiS}$; a *gersdorffit*: NiAsS ; a *rammelsbergit*: NiAs_2 ; az *ullmannit*: NiSbS .

Az olivintartalmú bázisos kőzetekből felszíni körülmények között másodlagos hidroszilikátok képződnek, jelentékeny Ni-tartalommal. Ilyen a *garnierit*: $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ez lényegében Ni-tartalmú antigorit. Smaragdzöld vagy kékeszöld színű és a serpentinitek repedéseit tölti ki. A *pimelit*: $(\text{Ni}, \text{Mg})_3(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4–30% Ni-t tartalmazó talkum. Az almazöld, szalonnás külsejű ásvány levegőn megkeményedik és kifakul. A *schuchardit*: $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}$ változó Ni-tartalmú kloritféleség.

A Ni — ritka esetekben — háromértékű alakban is előfordul, így például a *heubachit*-ban; $3(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és a *winklerit* nevű kobalt-nikkel-hidroxidban.

A Ni jelentősebb előfordulásai

A nikkeltelepeket három nagy csoportba sorolhatjuk:

1. Hidrotermális telértelepek (Co-Ni-Bi-Ag-U-formáció).
2. Ni-tartalmú pirrhotintelepek. Utóbbiak norittal, gabbroval összefüggésben jelentkeznek. Ebbe a típusba tartozik a *Sudbury* (Kanada) körzetében ismert Ni-előfordulás. Általában likvidmagmás eredetűnek tartják (bár újabban a genetikát illetően a vélemények megoszlanak).

3. Nikkel-hidroszilikát telepek. Olivintartalmú ultrabázisos kőzetek bom-

lásából és felszíni mállásából származtathatók. Jelentőségben ezek a telepek az uralkodók, ezért behatóbban ezekkel foglalkozunk.

JUBELT (1956b) a szilikátos nikkellepeket — földtani jellegeik alapján — további altípusokra bontotta:

a) Szerpentinites mállási zónájában kialakult telepek, melyeket az erózió megkímélt. Többnyire az idősebb mezozoikumba tartoznak; Ni mellett rendszerint Co-t is tartalmaznak.

b) Szerpentinites repedéseiben kialakult telepek. A feltételezések szerint ezek olyan régi mállási övezetek maradványai, melyek a szerpentintömeg tektonikus zónái mentén fejlődtek ki. Az a) teleptípussal szemben utóbbit a lineáris kiterjedés jellemzi; kifejlődése sok esetben szerteágazó, kehelyszerű. Ebben a teleptípust is gyakori a Co előfordulása.

c) A harmadik teleptípusba sorolhatók a serpentinek és a benyomuló magmatömeggel érintkező mészkő határán kialakult telepek. Létrejöttükben tektonikus hatások is közrejátszottak. E teleptípus Ni-koncentrációja rendszerint nagyobb, mint az előzőké. Változatai közé tartoznak azok a telepek, ahol a serpentin nem mészkővel, hanem gránittal, palával, porfirittal stb. érintkezik. A mellékkőzettől függően változik a telep kőzettani jellege.

A világ legismertebb nikkellepei: Lokris (Görögország), Új-Kaledónia (Ausztrália), Kuba, Ural, Zabkowice (Lengyelország), Szász-, Granulit-hegység" (NDK), Japán, Borneo, Celebesz, Brazília, Kanada stb.

Néhány telepet részletesebben is ismertetünk:

Lokris (Görögország) a nikkelt-hidroszilikát telepek c) típusába tartozik; serpentin kőzet és mezozoos mészkő kontaktusán alakult ki. A nikkelt garnierit tartalmazza. A Ni-tartalom igen változó, 0,3%-tól 5%-ig. A telepben króm is található, kb. 2–3%-nyi koncentrációban, ezenkívül sok vasat tartalmaz. Előnyösen hasznosítják vas-nikkelt-króm ötvözetek előállításának nyersanyagaként, ily módon a fémek teljes elkülönítése sem okoz problémát.

Új-Kaledóniában van a világ egyik legjelentősebb nikkellepe, mely a szilikátos telepek a) típusába tartozik. A kiindulási kőzet serpentinitté alakult peridotit, melynek felszínén Ni-tartalmú mállási zóna alakult ki. Kedvező éghajlati viszonyok mellett e réteg 5–10 m-re is vastagodhatott. Átlagos Ni-tartalma 1–1,2%, ezenkívül jelentős a kobalt- és mintegy 30%-os a Fe_2O_3 -tartalma. A telepet nagy kiterjedése teszi jelentékennyé. Iparilag Ni- és Co-tartalmát egyaránt értékesítik. Közvetlenül a serpentinest közelében nikkeldús garnierit-fészkek is találhatóak, továbbá a repedések mentén is kialakultak nikkeldúsulások (b. típus).

Zabkowice (Lengyelország) telepe szintén az a) típusba sorolható. Az alap-kőzet olivintartalmú serpentin, melynek elbontásához a hidrotermális hatások jelentékenyen hozzájárultak. A kb. 12 m vastag, vasban dús, bontott zónában a nikkelt főként pimelit és schuchardit tartalmazza. A bontott zónában a NiO mennyisége átlag 1%, mellette 30% Fe_2O_3 és néhány tized százalék Cr_2O_3 -tartalom van.

Kuba szigetén széles kiterjedésben fordulnak elő laterites eredetű, Ni—Cr—Co-tartalmú vaséritelepek; még hatalmas kiaknázatlan készleteket tartanak nyilván. A serpentinisedett peridotit felett található, átlagosan 6 m vastag mállási takaró a harmadidőszak folyamán, trópusi éghajlaton képződött. A mállás során létrejött kémiai változásokat a kiindulási kőzettől kezdődően a mállási zóna különböző mélységeiben a 30. táblázat adataival jellemezhetjük.

Alkotórész %	Kőzet			
	serpentinít 9 m-ből	érc 5,5 m-ből	érc 1,8 m-ből	érc a felszínről
SiO ₂	39,80	3,66	2,90	2,58
Al ₂ O ₃	1,39	6,51	10,24	15,71
Fe ₂ O ₃	10,14	69,20	72,35	66,20
MgO	33,69	nyom	—	—
Cr	0,20	2,43	1,56	0,92
Ni+ Co	0,97	1,34	0,84	0,38
P	0,001	0,005	0,16	0,016
S	0,06	0,06	0,20	0,12
H ₂ O	13,31	12,73	10,96	10,20

Még szemléletesebben követhetjük a változást DE VLETTER (1955) grafikus ábrázolásában (25. ábra).

A Szovjetunió területén a Déli- és a Középső-Uralban sok szilikátos nikkeltelepet ismerünk. A serpentinisedett ultrabázisos kőzetek észak—déli irányban hosszan elnyúló sávját mindenütt kísérik a nikkelszilikátos mállási termékek. A telepek keletkezését a jura időszak trópusi klímaviszonyaival hozzák kapcsolatba. Ezek az előfordulások is a szilikátos nikkeltelepek *a*) típusába tartoznak. A Ni-tartalom átlagértéke 0,5—1,5% között változik, a Cr-tartalom 1,5—4% között ingadozik, a vastartalom átlag 40%.

A Szász-, „Granulit-hegységben” található nikkeltelepek is ultrabázisos magmatitok trópusi éghajlaton végbemenő mállási folyamatának eredményei. Az előfordulás négy, színre is jól elkülönülő telepfajtát foglal magában:

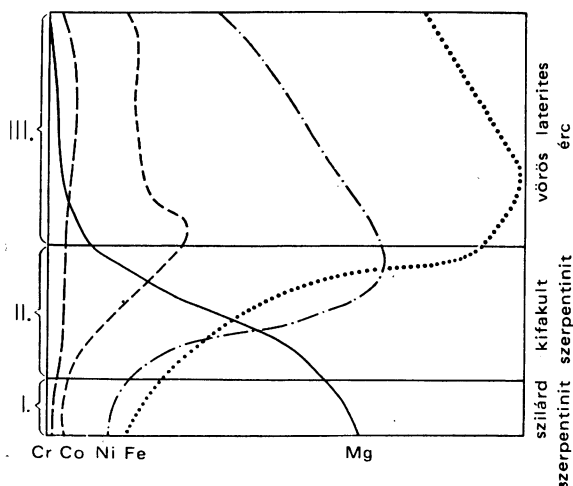
1. az ún. „vörös hegy” vasdús mállási maradék, közepes Ni-, Cr- és Mn-tartalommal (a Ni-tartalom átlaga 0,1—0,5%),

2. a „zöld hegy” laza és kötöttebb, zöldes színű nikkel-szilikát-tartalmú (kloritos) kőzetmálladék (Ni-tartalma 0,7—16%),

3. a „szürke hegy” kifakult, bomlott serpentin (Ni-tartalma átlag 0,1—0,4%),

4. gélszerű, kovasavdús kicsapódás, nikkelnymokkal (a Ni agyagásványokhoz kötve fordul elő).

A telepek átlagos nikkelkoncentrációja 0,8—1,5%. A klimatikus hatásra bekövetkező erős felszíni málláson kívül metasomatikus



25. ábra. A Cr, Ni, Co, Mg és Fe változása a serpentinít mállási zónájában DE VLETTER (1955) nyomán

hatások is felismerhetők. Az előfordulás alkalmas a Ni gazdaságos kinyerésére.

Végezetül megemlékezünk az *Ausztráliában* található szilikátos Ni-előfordulásokról, mert ezek közvetlen kapcsolatban állnak a nyugat-magyarországi serpentin kőzetekkel.

R. M. MILLER (1950) hívta fel a figyelmet Burgenland és Karintia serpentin Ni-tartalmú kőzeteire. Bár ezek átlagos Ni-koncentrációja nem haladja meg a 0,24%-ot (viszont 0,12% Cr_2O_3 -ot is tartalmaznak), mégis a kohósítási technika mai fejlettségi fokán feldolgozásuk számításba jöhet. A terület, 0,24% Ni-tartalommal számolva, 70 millió tonna nikkelt tartalmaz. Ennek kinyerésére néhány évtized múlva, amikor a meglevő készletek már nehezen fogják fedezni a szükségletet, biztosan sor kerül.

A Ni átlagos koncentrációja a *Vas-hegy* és a *Kőszegi-hegység* serpentin kőzeteiben is hasonló. BÖJTÖSNÉ (1965) adatai alapján ezen a területen a Ni+Cr készlet 0,5 millió tonnára becsülhető.

A Ni-dúsulások kutatásának módszerei

A nikkeltelepek kutatására komplex geofizikai-geokémiai-földtani vizsgálati eljárásokat alkalmaznak. Minél több módszert vesznek egyidejűleg igénybe, annál hatékonyabb a kutatás.

A geofizikai eljárások közül földmágneses méréssel a serpentin test körülhatárolását, elektromos ellenállás-méréssel a nikkeltelep határainak megállapítását lehet elvégezni. A mágneses eljárások külön jelentőséget nyernek a Ni-tartalmú pirrhotintelepek felkutatásánál.

A geofizikai módszer alapja a vizsgált terület talajtakarójában Ni—Co—Cr anomália-udvarok kijelölése. A vizsgálatokat a helyi klarkérték meghatározásával kell megkezdeni, mert serpentin kőzetek körzetében e három elem-koncentráció alapszintje is viszonylag magas, anomáliának pedig csak az ettől eltérő koncentráció-udvarokat tekinthetjük. A tapasztalat szerint a talajmintákat célszerű 25—50 cm mélységből venni.

A szilikátos nikkeltelepek geokémiai prospekciójára F. LEUTWEIN és L. PFEIFFER (1954) vizsgálatai adnak támpontot. Az eredmények értékelésénél figyelembe kell venni, hogy a Ni és Co migrációképessége nagyobb, mint a Cr-é.

A Ni gazdasági adatai

A nikkel iránti kereslet állandóan növekszik. A múlt század végén (1885-ben) a nikkel világtermelése még az 1000 tonnát sem érte el. A kanadai érc-termelés megindulása után a Ni-termelés 50 000 tonnára emelkedett. Az első világháború után a termelésben átmeneti csökkenés következett be, de a nikkelacélok széles körű ipari használatba vételével rövidesen újra megnövekedett a Ni kinyerése és ettől kezdve a termelés állandóan emelkedik. 1939-ben az évi nikkeltermelés 127 000 tonna volt, 1953-ban a kapitalista országok 160 000 tonnát, 1956-ban 220 000 tonnát és 1960-ban több mint 300 000 tonnát termeltek. Az évi termelési többlet tehát ez idő alatt kb. 20 000 tonna. A nikkel kinyerése a szocialista országokban is növekszik. A Szovjetunió kb. tízszeresét termeli az 1939. évi mennyiségnek.

A világtermelés 1959-ben a következőképpen oszlott meg a fő termelő országok között:

Kanada	170 000 tonna
Szovjetunió	55 000 tonna
Új-Kaledónia	30 000 tonna
Kuba	15 000 tonna
USA	8 000 tonna

A világ nikkeltermelésének átlag 50%-át fordítják nikkelacélok gyártására. Fő fogyasztó a gépipar, az autóipar, a repülőgépipar és természetesen a hadiipar. További 30%-ot köt le a vasmentes Ni-ötvözetek előállítása (pl. kupronikkel vagy Cu-Zn-Ni ötvözetek).

A nikkel ötvözeiteneik nagy előnye a korrózióállóság és a nagyfokú mechanikai szilárdság. Felhasználják a nikkelt fűtődrtok, ellenállás-huzalok előállítására, alkalmazzák invar- és elinvar-anyagok (hőkiterjedés-álló és hőrugalmasság-álló fémek) készítésére. Újabban az atomtechnika is nagy fogyasztója a rozsdamentes nikkelacéloknak. A reaktorokban a Ni-nek ezenkívül még más alkalmazási területei is vannak.

A becslések szerint az eddig megismert nikkelerctelepek 30–40 év múlva már nem fogják fedezni a szükségletet, ezért sor kerül majd a kisebb koncentrációjú nikkelerctelepek felhasználására is. Az újabban bevezetett eljárások lehetővé teszik 1%-nál lényegesen kisebb Ni-tartalmú szilikátos ércet kohósítását is.

1 tonna nikkel világpiaci ára kb. 2000 angol font.

K o b a l t

Annak ellenére, hogy a kobalt gyakorlatilag legjelentékenyebb előfordulásai hidrotermális szulfidos telepekhez kapcsolódnak, itt kell foglalkoznunk vele, mert kifejezetten „granitofób” jellege ide sorolja.

V. A. UNSKOV és N. V. LODOCSNIKOV (1961) adatai szerint nyilvánvaló, hogy a magmás kőzetekben a Co a kőzetek kovasavtartalmával — a Ni-hez hasonlóan — fordított korrelációban van (31. táblázat). M. H. CARR és K. K. TUREKIAN (1961) az egyes kőzettípusok átlagos Co-tartalmát, valamint a kobaltnak a vashoz és magnéziumhoz való viszonyát vizsgálta. Eredményeiket a 32. táblázatban foglaljuk össze. Az adatok azt mutatják, hogy önmagában a Co-nak sem a vassal, sem a magnéziummal mutatkozó korrelációja nem jellemző. Nyilvánvaló azonban, hogy a színes elegyrészek növekedésével a Co mennyisége is növekszik, ennek alapján keresett Carr és Turekian összefüggést a Co-tartalom és a kőzet Fe + Mg-tartalma között. A 26. ábra tanúsága szerint a Co koncentrációjának logaritmusa és a Fe + Mg-tartalom mólszázalékának logaritmusa között lineáris összefüggés mutatkozik.

31. táblázat

SiO ₂ %	Co %	Ni %
40,0	0,016	0,16
40,0–47,5	0,005	0,028
47,5–52,5	0,003	0,01
52,5–57,5	0,002	0,004
57,5–62,5	0,002	0,002
62,5–67,5	0,001	0,001
67,5–72,5	0,0007	0,001
72,5–80,0	0,0003	0,0003

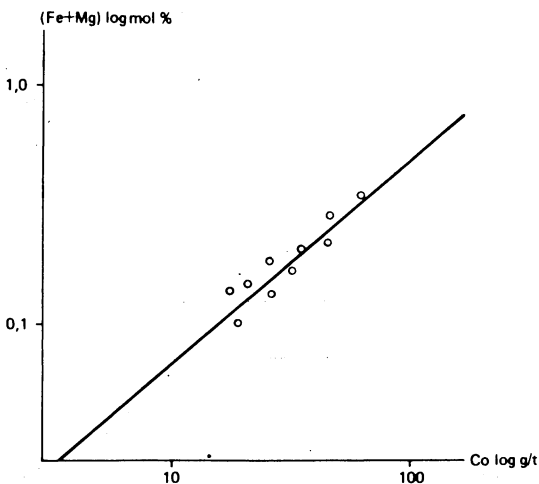
Kőzettípus	Co g/t	Co/Fe. 10 ⁴	Co/Mg. 10 ⁴
Bazalt	48	6,0	12
Granodiorit	7	0,6	7,0
Gránit	1	2,5	6,4
Kristályos pala	40	5,3	9,3
Agyagpala	19	4,9	11
Mészkö	0,1	—	—
Kvarcit	0,3	—	—

Ez a szoros korreláció oly módon értelmezhető, hogy mivel a Co a szilikátos kőzetekben a vas- és a magnézium-ionok izomorf helyettesítője, a Co-tartalom függ azoknak a rácshelyeknek a számától, melyekbe a Co beléphet.

Az ionrácsú vegyületekben a Co főként kétvegyértékű ion alakjában szerepel, ionsugara 0,72 Å. Ez számos fémion sugarának méretéhez áll közel: $\text{Cu}^{2+} = 0,72$ Å, $\text{Fe}^{2+} = 0,74$ Å, $\text{Fe}^{3+} = 0,64$ Å, $\text{Mn}^{2+} = 0,80$ Å, $\text{Mg}^{2+} = 0,65$ Å, $\text{Ni}^{2+} = 0,60$ Å, $\text{Zn}^{2+} = 0,74$ Å.

Szulfidokban, ahol kovalens kötések vannak, az atomsugarak egyezése a diadochia alapfeltétele. A Co atomsugara = 1,32 Å, ehhez hasonló a Cu = 1,35 Å, a Fe = 1,23 Å, a Mn = 1,29 Å, a Ni = 1,39 Å és a Zn = 1,31 Å atomsugara. A helyzet azonban itt jóval bonyolultabb és így kevésbé tudjuk a helyettesítések lehetőségét előre megjósolni.

S. GAVELIN és O. GABRIELSON (1947) szerint a Co az arzenopirit, a pirit, a pirrhotin, a kalkopirit rácsába beépülhet, előfordulásának gyakorisága az ásványok itt leírt sorrendje szerint csökkenő. Ellentétben más szerzőkkel, GAVELIN-ék nem találtak összefüggést a piritok képződési hőmérséklete és Co-tartalma között.



26. ábra. Összefüggés a kőzetek Co-tartalma és Fe + Mg-tartalma között CARR és TUREKIAN (1961) szerint

DE VORE (1955) szerint — mint már más helyen említettük — a nyomelemek beépülése a kristályosodó ásványokba a diadoch helyettesítésen kívül felületi adszorpció révén és a rácshelyeinek betöltése útján is elképzelhető. Szerinte a Co beépülésénél szintén figyelembe lehet venni ezeket a tényezőket.

Hasznosítható kobaltdúsulások különféle földtani folyamatok kapcsán jöhetnek létre:

1. *Magmás differenciáció* kapcsán a Co az ultrabázisos kőzetekben dúsul (a Ni-lel és a Cr-mal együtt). A Co az ultrabázitokban főként az olivinokban és a piroxénokban talál-

ható. Néhány kontaktmetamorf telepben a Co előfordulása szintén bázisos magmás kőzetekkel áll kapcsolatban.

2. *Hidrotermális hatásra* vezethető vissza a kinyerhető Co-előfordulások legnagyobb része. Ezekben a Co rendszerint más fémekkel társulva fordul elő, kvarcos vagy karbonátos teléranyagban. A kobalt rendszerint a pirittel vagy a korai szfalerittel együtt jelenik meg. Ebben a fázisban tehát a kobalt kalkofil jellege lép előtérbe. Kanadában, Quebec és Ontario aranytartalmú kvarciteteléreiben a Co pirittel jelenik meg, a rodéziai és katangai telepekben viszont a hidrotermális eredetű Co rézzel és uránnal társul.

3. *Kémiai mállási* folyamatok is több esetben idézhetnek elő gazdaságilag hasznosítható kobaltdúsulást. Az ultrabázisos kőzetek mállása — különösen trópusi körülmények között — Fe-, Mn-, Ni- és Co-ban gazdag üledéket eredményez. A mállási maradékban a felszínhez közel Mn és Co, a mélyebb szintekben inkább Ni dúsul. A Co koncentrációja ezekben az előfordulásokban 0,04—1% között változik.

MnO-tartalmú üledékek Co-tartalma gyakran figyelemre méltó és kinyerése is számításba jöhet.

4. *Szerves anyagok* is dúsíthatják a kobaltot. Néhány kőszén hamujának Co-tartalma a földkéregbeli átlagérték négyszeresét is eléri.

A Co fontosabb ásványai

Gyakorlati szempontból a Co ásványait három fő csoportba sorolhatjuk: szulfidok, arzenidek és oxidok.

A *szulfidok* b a n a Co más fémekkel együtt fordul elő. A *carrolit*: CuCo_2S_4 Észak-Rodézia Co-tartalmú telepeinek egyik fontos ásványa. A *linneit*: Co_3S_4 (kobalt-szulfid) a Mississipp-i völgyének Pb—Zn-telepeiben fordul elő.

Az *arzenidek* közül három ásványt említhetünk, melyeket Kanadában, az USA-ban és Marokkóban Co-ércként kinyernek: a *szaflorit*: CoAs_2 , a *skutterudit*: CoAs_2 és a *kobaltin*: CoAsS (kobalt-szulfó-arzenid).

Oxidok Co-ásványok, beleértve az *asbolánt* (Co-tartalmú pszilomelán), Új-Kaledóniában találhatók laterites nikkeltelepekben. A *heterogenit* (kobalt-kobalti-hidroxid) a kongói telep fő ásványa. Kisebb jelentőségű ásvány az *eritrin*: $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ és a kobalt karbonátja, a *szferokobaltit*: CoCO_3 .

A Co fontosabb előfordulásai

A kobalttelepek *első csoportját* a *szegregációs* vagy *impregnációs telepek* réz-, ill. vas-szulfidjaiban kis mennyiségben található Co-szulfidok (linneit) és Co-arzenidek képezik. Ilyen típusú előfordulások ismeretesek Rodéziában (palákban és homokkövekben), Cornwallban és Pennsylvániában (magnetittel társulva, pirites üledékekben). A rodéziai telepek átlagos Co-tartalma 0,1—0,2% (ez Ni-t alig tartalmaz, Sudburyvel ellentétben, ahol a Ni a gyakoribb).

A kobalttartalmú telepek *második csoportját* a *mezo- és epitermális Co-Ni-arzenidek* adják. Gyakori kísérő ebben a teleptípusban az uránszurokérc,

továbbá a Bi- és Ag-ásványok, illetve nyomelemek. A telérkitöltés gyakran karbonátos. A Co-tartalmú ásványok rendszerint komplexek és a skutterudit, a szafflorit, vagy a kobaltin csoportba tartoznak. Az ásványokban a Co egy részét Ni helyettesítheti, így a szafflorit összetételét általánosabban a $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ képlet fejezi ki. A telep felszínén rendszerint rózsaszínű kobalt-arzenát (eritrin) keletkezik.

E teleptípusoknak — bár jelentékeny mennyiségű Co-t és Ni-t tartalmaznak — kinyerése általában költséges és nehéz. Az Ontarióban található arzenides telepek Co-tartalma 8—12% között, Ni-tartalma pedig 3,5—14% között változik.

A *harmadik telepcsoportba az oxidos telepek* tartoznak, ezek fő képviselője a katangai telep. Az oxidos Co-telepek zömmel másodlagos eredetűek, fő ásványuk az *asbolán*. A fekete színű, Mn-tartalmú oxidos ásvány kobalttartalma 4—10% között ingadozik.

A világ kobalttermelésének döntő részét Katanga, Kanada, Észak-Rodézia és Marokkó szolgáltatja. E telepeket röviden az alábbiakban jellemezzük:

Az említett *katangai telepből* elsősorban a rezet nyerik ki, de emellett jelentős kobalttartalma a világ legfontosabb kobaltforrásává teszi. A katangai telep szulfidos típusú, a Co-t limneit alakban tartalmazza, de gyakran található benne *carrolit* is (a limneit réztartalmú változata). Kobaltkinyerés szempontjából a területnek nagy előnye, hogy jól kifejtett oxidációs zónájában jelentős másodlagos Co-dúsulás is található. Itt az asbolánhoz Co-hidrokarbonátok és hidroxidok társulnak, sőt a telep uránt is tartalmaz.

Észak-Rodéziában is nyomon lehet követni a katangai réztartalmú Co-telep folytatását. Ezt a telepet is hasznosítják, átlagos Co-tartalma 0,15—0,25%.

Marokkóban a kobalttartalmú kalcitos vagy dolomitos anyagú telérek a szerpentinit és mellékkőzetének kontakt zónájában fejlődtek ki. Fontosabb ásványok: skutterudit, szafflorit, löllingit, arzenopirit és nikkelin. Az előfordulás rendszerint uránt és kevés természetes aranyat is tartalmaz. Oxidáció révén a felszínen eritrin és más kobalt-arzenátok is képződtek.

Kanada telepeit már 1903-ban megismerték és az Ontario állambeli előfordulások — különösen a kezdeti időben — igen gazdagnak bizonyultak. A kobalt itt (nikkellel együtt) arzenidek alakjában fordul elő; gyakori a természetesüst és -platina, az argentit, pirargirit stb.

A felsoroltakon kívül számos alárendeltebb jelentőségű kobalttartalmú telep járul hozzá a világtermeléshez.

A Co gazdasági adatai

A kobalt jelentősége és az iránta megnyilvánuló érdeklődés egyre növekszik. 1880-ig a világ teljes kobaltszükségletét fedezte az Érchegeység ezüsttartalmú kobalt-arzenidjének kitermelése. 1880 óta — kb. 1905-ig — Új-Kaledónia laterites üledékeinek asbolántartalma volt a legfontosabb kobaltforrás. Később Kanada, majd 1924 után Katanga lett a világ fő kobalttermelője.

1950-ben a kobalt világtermelése évi 7000 tonna körül mozgott, 1960-ban 18 000-re nőtt. A világtermelés megoszlását 1950 és 1959 között (a kapitalista

Ország	Termelés t-ban		
	1950	1956	1959
Katanga	5150	9 089	8 800
Kanada	265	1 595	1 650
Észak-Rodézia	667	1 029	2 100
Marokkó	422	644	1 100
USA	367	1 152	1 200
Összesen	6871	13 509	14 850

országokat figyelembe véve) a 33. táblázat adatai mutatják. Ezek a kisebb mennyiséget termelő országok termelési adatait nem tartalmazzák.

A Szovjetunióban a kobaltot szulfidos Cu—Ni-érccekből, illetve réz- és vasérccekből nyerik ki. Termelnek azonban Co-t Ni-szilikátos telepekből, valamint Co-tartalmú üledékes mangántelepekből is.

Hazánkban is több helyen találtunk Co-dúsulást. A Kőszegi-hegység szerpentinés összleteiben az átlagos Co-tartalom 112 g/t-nak adódott. A délkelet-dunántúli fúrások szerpentinés összleteiben (Helesfa) SZEDERKÉNYI T. adatai szerint 114—174 g/t Co-tartalom adódott. Jelentős Co-dúsulást talált NAGY B. a Börzsöny hegységi ércesedés arzenopirités ércanyagában. A dúsított ércanyag átlagos Co-tartalma 1000—1600 g/t.

A kobalt egyik legfontosabb alkalmazási területe a nemesacélok előállítása. A különleges kobaltacélokat az autó- és repülőgépiparban, továbbá a vákuumtechnikában és a rádiógyártásnál használják. Fontos anyaga a festékiparnak, az üveg- és kerámiaiparnak is. Különleges felhasználási területe a speciális mágnesacélok előállítása, utóbbiak 30—40% Co-ot is tartalmaznak. Gyorsvágó acélok előállításához 4—12% Co-tartalmú ötvözeteket alkalmaznak.

A legutóbbi években újabb alkalmazási területe fejlődött ki az atomtechnikában. A természetben előforduló Co^{59} -izotóp nagy hatáskeresztmetszete termikus neutronokra ui. lehetővé teszi, hogy belőle reaktorban nagy aktivitású Co^{60} -at állítsanak elő. A radiokobalt biológiai, gyógyászati és kísérleti célú alkalmazása ma már széles körben elterjedt (kobaltágyú). A Co^{60} intenzív sugárzását még a korszerű mezőgazdaságban is alkalmazzák (pl. megakadályozható vele a tárolt burgonya csírázása, elpusztítja a gabona kártevőit), hosszú felezési ideje (kb. 5 év) és kemény γ -sugárzása miatt azonban alkalmazásánál fokozott óvatosságra és szigorú sugárvédelmi rendszabályokra van szükség.

A Co-prospekció módszerei

A prospekció az elméletileg reményteljes területeken általában a szokásos eljárásokkal történik. Több szerző sikerrel alkalmazott bio-geokémiai prospekciós módszereket a Co-dúsulások nyomozására. Így pl. H. W. WARREN és R. E. DELAVault (1957) azt találta, hogy a növényzet Co-dúsulása az ércesedés környezetében igen érzékeny nyomjelző lehet.

A bio-geokémiai prospekciós módszerek használhatóságára LEUTWEIN és PFEIFFER (1954) — a nikkelprospekció tárgyalásánál már idézett dolgozatukban — a Co vonatkozásában is kedvező tapasztalatokról számol be.

Platinafémek

Ebbe a csoportba a következő fémek tartoznak: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Mivel egymással igen szoros kémiai és geokémiai rokonságban állnak és csaknem minden esetben együttesen fordulnak elő, ezért az irodalom is rendszerint együtt tárgyalja őket. A periódusos rendszerben elfoglalt helyüknek megfelelően két alcsoportra oszthatók: *könnyű platinafémek* (Ru, Rh, Pd) és *nehéz platinafémek* (Os, Ir, Pt).

Határozott sziderofil jellegük miatt a vasmeteoritokban jelentősen dúsulnak. Az uralkodó sziderofil jelleg mellett a Pd-nak — kisebb mértékben a Ru-, Os- és Pt-nak is — gyenge kalkofil jellege is van. A platinafémek a természetben főként természetes állapotban találhatók, rendszerint egymással változó arányban ötvöződve. Szennyezésképpen ezek a platinafém-ötvözetek más fémeket is tartalmazhatnak, pl. ezüstöt, aranyat, rezet, vasat, nikkelt, krómot stb.

Szörványosan néhány platinafém-tartalmú ásvány is előfordul a természetben, ilyenek: a *sperrilit*: PtAs_2 ; *niggelit*: PtTe_3 ; *kuperit*: PtS ; *braggit*: $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$; *laurit*: RuS_2 .

A platinafémek a magma kristályosodásának korai szakaszában jelennek meg, tehát főként az ultrabázisos és a bázisos kőzetekben találhatók, semleges és savanyú kőzetekben gyakorlatilag nem fordulnak elő. Mégis megjegyzendő, hogy gránitpegmatitokban és pneumatolitos óntelepekben néha kimutatnak Pt-nyomokat.

A platinatelepek *első típusa* az ultrabázisos kőzetek elkülönülő oxidos ásványaihoz kapcsolódik. A platinafémek itt főként a vasat és a krómot követik. A termésplatina gyakran, de nem általánosan társul a kromittal. Ezekben a teleptípusokban a platina természetes állapotban fordul elő a peridotitok, serpentinitek, piroxenitiek zárványaiként. E zárványok a kőzet mállásakor felszabadulnak és az alluviális üledékekben platinaszemcsék alakjában jelentkezhetnek. Az Ural-hegység platinatelepei ebbe a teleptípusba tartoznak. Tasmania serpentinijében — a többi platinafémtől elkülönülten — termés Ir-ot, illetve osmiridiumot (Ir–Os ötvözetet) is találtak.

A *második teleptípus* Pt-telepei szegregációs szulfidokhoz kapcsolódnak, ilyen pl. Sudbury és Bushveld telepe. A szulfidokban a Pt fém vagy szórt alakban, vagy az ásványok kristályrácsának zárványaiként fordulnak elő. Leginkább pentlanditban, pirrhotinban található Pt-zárvány, kalkopiritben sokkal ritkább. A platina mellett ebben a teleptípusban a palládium is fontos szerepet játszik.

A szegregációs szulfidos telepek azon részeiben, ahol pneumatolitos és korai hidrotermális jellegek is előtűnnek, önálló platinaásványok is előfordulhatnak. A termésplatina mellett ilyenkor sperrilit, kuperit, laurit is található. A telepek felszíni mállási zónájában is ugyanezek az ásványok mutathatók ki.

Alárendeltebb mennyiségben a platinafémek az ultrabázisos és bázisos kőzetek vas-magnéziumos ásványaiban is megtalálhatók szórt formában (pl. a Bushveld-telep dunitjában).

Hidrotermális szulfidásványokban is jelentkezhet néha kevés platina, így a katangai Shinkolobwe egyes teléreiből platinafémeket találtak.

A platinafémek fontosabb előfordulásai

Az Ural-hegység telepeiben a platina-előfordulások anyakőzete a dunit és néha a piroxenit. A hegyvonulat területén eddig tizenegy platinatartalmú dunit-masszívumot tártak fel. A platina-koncentráció meglehetősen szabálytalanul változó, középértéke alacsony, alig éri el az 1 g/t-t. A platinafémek leggyakrabban a kromitot kísérik, bár kromitban szegényebb kőzettípusokban is előfordulhatnak. A piroxenitben található platina rendszerint magnetithez kapcsolódik.

A klasszikus Ural-hegységi platina-előfordulás *Nyiznyij-Tagilsz* mintegy 5×10 km kiterjedésű dunit-masszívumához kapcsolódik. A platina itt kromit-hoz, ritkábban más krómásványokhoz kapcsolódik. Gyakorlati szempontból a terület alluviuma a legértékesebb. Kezdetben csak a legdúsabb zónákat termelték ki, ezekben gyakran 50–100 g/t platina is volt. Napjainkban a fejlettebb technológia mellett kifizetődő a sokkal kisebb platinatartalmú kőzetek hasznosítása is.

Kolumbia telepeiben találták meg első ízben a platinát 1835-ben. Alluviális telepekből, torlatokból nyerték ki termésarannyal együtt. A terület hasznosítására időről időre visszatérnek.

A *kanadai* (Sudbury, Ontario) telepekről már a nikkel-, illetve a kobalt-telepek ismertetésénél megemlékeztünk. E telepekből melléktermékként nyerik ki a platinafémeket.

A platinafémek gazdasági adatai

A világ platinatermelése növekedő irányzatot mutat. 1950-ben az évi termelés kb. 18 tonna volt, 1960-ban több, mint 30 tonna, 1967-ben több, mint 60 tonna. A legfontosabb platinatermelő országok között 1960-ban a termelés megoszlása a következőképpen alakult:

Dél-Afrika	12 tonna
Kanada	10 tonna
Szovjetunió	8 tonna

A platinának és a platinaacsoport tagjainak számos fontos alkalmazási területe van. A vegyipar katalizátorként használja a Pt-fémeket. Elektromos és elektronikus készülékekben pl. kontaktusok anyagaként alkalmazzák, röntgenkészülékekben katódanyagként. Magas hőmérsékletek mérésénél termoelemként használhatók. Laboratóriumokban vagy kémiai üzemek felszerelési tárgyainak előállítására — nagy korrózióálló képessége miatt — kiválóan alkalmas. Megemlíthető még az ékszeriparban, a fogászatban és az orvosi műszeriparban való alkalmazása.

A Pt világpiaci ára 1968-ban 7000 dollár volt kg-onként. Előállítását kifizetődő, ha alluviális telepeken dúsul, vagy ha más fémek gyártásának melléktermékeként nyerhető ki. Szulfidos réz- és nikkelércet feldolgozásánál az anódiszapban feldúsulhat. Tonnánként 1 g Pt-fémet tartalmazó telep már érdemes a kitermelésre, vagyis földkéregbeli átlagának mintegy százszorosa egyes esetekben már ipari értékű koncentrációt jelenthet.

Az urali platinatelepek dúsítmányában a platinafémek átlagos aránya a következő: 20–25% vas- és réztartalom mellett 70–80% Pt, 3–4% Ir, 0,3% Pd, 1% Os és 0,5% Rh.

34. táblázat

A minta megnevezése	Pt g/t
Érckoncentrátum (1966)	0,16
Érckoncentrátum (1967)	0,12
Tennantit	0,55
Enargit (VIII. tömzsből)	0,23
Enargit (II. tömzsből)	0,32
Luzonit (VIII. tömzsből)	0,28
Pirit	nem mutatható ki
Markazit	nem mutatható ki

Az egyes teleptípusokban a platinafém-tartalom és a platinafém-család tagjainak aránya — a tapasztalatok szerint — eltérő:

- szulfidos telepekben Pd és Pt szokott előfordulni, rendszerint a Pd a gyakoribb;
- szelenideket és telluridokat is tartalmazó telepekben rendszerint

több a platinafém-tartalom, mint a szulfidos telepekben;

- Ni-tartalmú szulfidos telepek platinafémekben általában gazdagabbak, mint a Ni-mentesek.

A Pt-prospekció laboratóriumi módszere és hazai alkalmazása

A Pt színkép-analitikai meghatározására ZENTAI P. kémiai elődúsítást alkalmazott. A szulfidos ércet királyvízben oldotta, majd ismert mennyiségű tellurossavat adott hozzá, ebből forrás közben ón(II)-klorid-oldattal az elemi tellurt redukálta. A kicsapódó elemi tellur koprecipitáció révén a nemesfémeket magával ragadja. A csapadékot, mely a platinafémeket színkép-analitikailag már meghatározható mennyiségben tartalmazza, színkép-vizsgálatnak vetette alá. E módszerrel vizsgálták a recski érckoncentrátum Pt-tartalmát. Az érckoncentrátumból az egyes ércásványok különválasztását NAGY B. végezte (NAGY B.—ZENTAI P., 1969). Vizsgálataik eredményét mutatja a 34. táblázat. Ugyanezzel az eljárással a nagybörzsönyi ércesedés Pt-tartalmát is vizsgálták és megállapították, hogy a platinafém-tartalom egyértelműen az arsenopirithez kötődik. A különválasztott rózsabányai arsenopiritben 0,20 g/t Pt-t és 0,12 g/t Pd-tartalmat találtak.

Előbbi szerzők a szarvaskői wehrlit Pt-tartalmát is megvizsgálták. Az elődúsításra ez esetben lúgos feltárást kellett alkalmazni. A feltárási maradékban 0,09 g/t Pt-tartalmat sikerült kimutatni.

3. AZ ÜLEDÉKES FÁZISBAN DÚSULÓ RITKAELEMEK

Tudvalevő, hogy a hasznosításra kerülő érceteleknek csaknem fele üledékes kőzetekhez kapcsolódik. Még fokozottabban áll ez az iparilag hasznosítható ritkaelem-dúsulásokra. Az üledékes ciklusban ugyanis a ritkaelemek dúsulását előidéző változatos tényezők hatása előtérbe kerül, sok esetben ezek a hatások összetevődnek és a dúsulás mértékét jelentősen növelik.

Az üledékes ritkaelem-dúsulások áttekintésének megkönnyítésére legcélszerűbb, ha ismét a dúsító tényezők alapján rendezzük az elmondandókat. Különválasztjuk azokat a képződményeket, illetve képződménytípusokat, melyeknél egyik vagy másik tényező uralkodó szerephez jut és ezek ritkaelem-dúsulásaival foglalkozunk.

MECHANIKAI TÉNYEZŐK HATÁSÁRA KELETKEZETT RITKAELEM-DÚSULÁSOK

A földfelszínre került magmás kőzetek lepusztulásakor, exogén körülmények között bekövetkezett málláskor a kőzetek ásványai felszabadulnak, a víz, szél, jég mechanikai munkája révén elszállíthatódnak, majd más helyen ismét lerakódhatnak, így feldúsulva másodlagos telepet alkotnak.

Az exogén körülmények között kialakult másodlagos telepek három fő típusát különböztethetjük meg: eluviális, diluviális és alluviális telepek.

A továbbiakban főként a nehézasvány-egyettesekből álló alluviális telepekkel és a torlatos telepekkel, azok kialakulásával foglalkozunk. A közvetlen lehordási területeken, felszíni mállási övezetekben kialakult dúsulások rendszerint oly szoros kapcsolatban állnak a primer magmás előfordulással, hogy felkutatásuk csak az elsődleges telep kutatásával összefüggésben történhet.

A torlatos telepek rezisztitekből állnak, azaz a kőzetek mállása során visszamaradó, kémiaiilag nem változó, nagy fajsúlyú ásványokból. A torlatos telepek ásványai rendszerint durvaszemcsések és mechanikai hatásoknak is ellenállók.

A torlatos ásványdúsulások képződésénél az ásványok két sajátsága lép előtérbe: fajsúlyuk és a szállító erővel szemben tanúsított ellenállásuk. A szél, a folyóvíz és a tengervíz hullámozása e két tényező függvényében osztályozza a rezisztiteket, és az egyes, hasonló sajátságú nehézasványokat elkülönítve halmozza fel. Ily módon keletkeznek a monacitos homoktorlatok, az ilmenit-, cirkon-, magnetit-, kassziterit- stb. telepek.

A nehézasvány-torlatok kialakulásának körülményeivel, képződésük mechanizmusával több szerző behatóan foglalkozott, eredményeik segítséget nyújthatnak a torlatos telepek felkutatásánál.

W. v. ENGELHARDT (1939, 1940) fizikai alapon követi a kvarcsezemcsék és nehézasványszemcsék szétkülönülésének folyamatát a víz áramlásának, hullámozásának, illetve a szél osztályozó munkájának hatására.

A szerző főleg két mechanikai tényező dúsító hatásával foglalkozott, a hullámverés és a szél munkájának hatásával. A hullámverés a nehézasványszemcséket a partvonal felé tereli, a szél munkája nyomán viszont a dűnék területén találhatók dúsulások. Gyakran a két hatás együttesen is működik és a vízhullám által a partvonalra gyűjtött ásványokat a víz visszahúzódása után a szél tovább osztályozhatja.

ENGELHARDT elméleti alapon és kísérleti úton is arra a megállapításra jutott, hogy a víz által és a szél által osztályozott torlatok viszonylagos szemcsemérete különböző.

Az ásványszemcsék nagyobb távolságra való elszállításakor a hullámverés és a szél munkája háromféle módon fejtheti ki hatását: lebegtetéssel, görgetéssel és a kettő együttes hatásának eredményeként jelentkező szakaszos, ugráltató mozgattással.

A lebegtetést a szemcsék viszonylagos ülepedési sebessége befolyásolja. A kisebb és nagyobb fajsúlyú ásványszemcsék különböző átmérő esetén egyforma sebességgel ülepedhetnek. Az ülepedési sebességet (v_r) számszerűen a Stokes-féle törvény szabja meg:

$$v_r = \frac{2r^2(d - D)g}{9\eta}$$

ahol: v_r = egy r sugarú, közelítőleg gömb alakú szemcse ülepedési sebességét jelenti,
 d = a kőzetszemcse fajsúlya,
 D = a lebegtető közeg fajsúlya,
 g = a gravitációs gyorsulás,
 η = a közeg viszkozitása.

Különböző fajsúlyú, de azonos esési sebességű szemcsék sugarának aránya a fenti képletből tehát a következőképpen számítható ki:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2 - D}{d_1 - D}}$$

Az egyenlet alapján kiszámítható, hogy az egyes ásvány szemcsék milyen méret esetén ülepednek azonos sebességgel vízben, vagy más lebegtető közegben. A Stokes-féle formula azonban csak a kis szemcseméretű tartományra érvényes, nagyobb szemcseméreteket esetén STOKES képletének OSEEN által módosított alakját kell alkalmazni.

A részecskék görgető mozgataa során az egyes szemcsék a görgetéssel szemben tanúsított ellenállasuk szerint osztályozódnak. Itt is célszerű kiszámítani azokat a szemcseméreteket, melyek mellett a különböző fajsúlyú ásvány szemcsék elmozdulási ellenállása azonos.

A görgetést előidéző áramlási erőt (S) első közelítésben így írhatjuk fel:

$$S = C \cdot \frac{Dc^2r^2\pi}{2}$$

ahol: D = a közeg fajsúlya,
 c = az áramlási sebesség,
 r = a szemcse sugara,
 C = konstans.

A képlet a valóságos folyamatot csak megközelíti, de pontosan nem írja le, mert nem veszi figyelembe sem a görgetési felület minőségét, sem annak hajlásszögét. E tényezők azonban adott esetben szintén befolyásolják az ásványegyüttes mozgatasát.

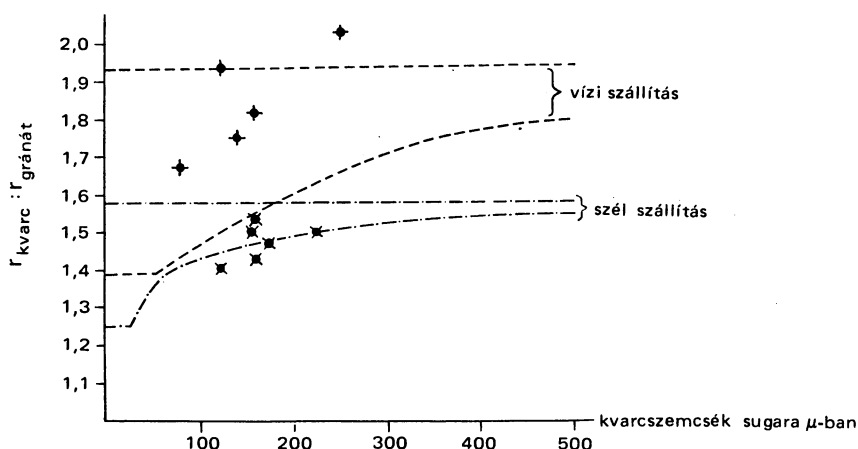
Adott c áramlási sebesség esetén a különböző ásványfajták csak meghatározott — és az illető ásványfajtaára jellemző — szemcseméretnél kisebb részecske-átmérő esetén tudnak görödülni. Két tetszés szerinti ásványfajta esetén ezek szemcsemérete és fajsúlya a következő módon függ össze:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{d_2 - D}{d_1 - D}$$

tehát hasonló képlethez jutottunk, mint az ülepedési sebesség esetén, bár itt nem négyzetes, hanem egyenes összefüggés adódott.

Az előbbiek alapján megállapítható, hogy lebegtetve és görgetve más-más fajsúlyú és méretű ásvány szemcse-együttesek szállítódnak. A kétféle anyagmozgató hatás együttes fellépése — a részecskék ugráltatva szállítása — esetén az előbbi két szemcseméret közé eső részecskék szállítódnak.

A felírt összefüggésekből az is nyilvánvaló, hogy a szállított részecskék méretaránya függ a szállító közeg (víz, levegő) fajsúlyától is, tehát a kétféle közeg szállító és osztályozó tevékenysége más ásványegyütteseket hozhat létre.



27. ábra. Kvarc- és gránátszemcsék sugarainak aránya a kvarcsemmek sugarainak függvényében ENGELHARDT (1940) szerint

A 27. ábrán — ENGELHARDT (1940) nyomán — a szállított kvarc- és gránátszemcsék sugarának arányát tüntettük fel hullámverés és szél által történő osztályozás esetén a maximális kvarcsemmek méret függvényében. A szaggatott vonalak az elméleti úton számított sugarak arányát tüntetik fel; a vízszintesek a gördülő mozgatsnak felelnek meg (lineáris összefüggés), az ív alakú görbék a lebegő szállítást jelzik (négyzetes összefüggés). A kísérleti mérések során nyert pontok vízi szállítás esetén a két elméleti görbe között foglalnak helyet (az ugráltatva szállítás miatt), a szél által történő szállításhoz viszonyítva a lebegtetve szállítás görbéjéhez esnek közelebb. Az álló keresztrel jelölt pontok vízi szállítást, a dőlt keresztrel jelöltek szél útján való szállítást jelentenek.

Kvarc és magnetit esetében a számított és mért értékek kevésbé jól egyeztek meg.

Az Engelhardt-féle megfontolások üledéktani következménye az, hogy egy homokos üledék szemcseeloszlásából az osztályozottságára és a szállító közegre lehet következtetni. További következménye az említett okfejtéseknek a nehézasvány-torlatok keletkezési lehetőségeinek tisztázása, ami a torlatos telepek felkutatására nyújthat támpontot. A tenger partvonala mentén összegyűlő nehézasvány-torlatok a vízhullámzás ritmikus mozgásának eredményeként keletkeznek. A hullám kifutásakor a részecskék lebegtető szállítása, visszahúzódnál ezek görgető szállítása lép előtérbe. A kétféle szállítás hatása — az előbbiek szerint — eltérő, mivel görgetéskor a nehézasvány-szemcsék ellenállása a mozgatsal szemben nagyobb, mint a vele egyformán ülepedő kvarcsemmeké. Ebből következik, hogy a hullámverés által a partszegélyre sodort nehézasványok nagy része — a görgető mozgatsnak ellenállva — a hullám visszahúzódnál után a partszegélyen gyűlik össze. Hasonló folyamat játszódik le a folyódelták területén is.

Az Engelhardt-féle elmélet csak a partvonalak mentén képződő nehézasványtorlatokra vonatkoztatható. Az általa kialakított képet más kutatók továbbfejlesztették, majd G. LUDWIG és K. VOLBRECHT (1957) általánosítható

következtetéseket vont le s a torlatos telepek képződési körülményeinek ismeretében a következő irányelvet adták ezek kutatására.

Torlatos telepek nagy valószínűséggel elsősorban a partszegélyen, partvonalak közelében, elhagyott folyómedrek teraszain várhatók. Kedvezően befolyásolják a nehézasvány-torlatok keletkezését az öblök, zátonyok, szigetek és a kiszögellésekkel zavart, erősen tagolt partszakaszok. A megismert összefüggések általánosításával az üledékes torlatos típusú telepek felkutatására még akkor is nyerhetünk irányelveket, ha a telepeket más üledékréteg fedi. A terület ősföldrajzi, faciológiai képének alapos megismerése vezethet el — az ismert szempontok alapján — a torlatos telepek kialakulásának valószínűsítéséhez és megkereséséhez.

Ritkaföldfém-kinyerés szempontjából és tóriumforrásként a monacitos telepek, cirkóniumdúsulás szempontjából a cirkontartalmú homokok a legfontosabbak. A Th-t is tartalmazó ritkaföldfém-tartalmú torlatos telepek prospekcióját nagymértékben megkönnyíti, hogy terepi sugárzásmérő berendezések segítségével jelenlétük felismerhető.

A leghíresebb monacitelepek az Egyesült Államokban, Brazíliában és Indiában (Travancore) vannak. (A ritkaföldfémekre, a tóriumra, a cirkonra és a torlatos telepekben előforduló egyéb ritkaelemekre vonatkozó gazdasági adatokat az illető elem magmás előfordulásainak ismertetésénél már említettük.)

A RITKAELEM-DÚSULÁSOK KÉMIAI ÉS KOLLOIDKÉMIAI TÉNYEZŐI

Az üledékes fázisok közül a kémiai és kolloidkémiai tényezők nyomelemdúsító hatása főként a hidrolititekben, az oxidit- és reducitfázisban, a karbonátokban és evaporitokban lép előtérbe. Természetesen ezekben a fázisokban egyéb tényezők szerepe is érvényesül, illetve hatásuk összefonódik. Nem is minden esetben dönthető el, hogy melyikük hatása befolyásolta leginkább az egyik vagy másik elem geokémiai előéletét. A fontosabb ritkaelemdúsulások zöme azonban az említett üledéktípusokban kémiai—kolloidkémiai tényezők hatásaként áll elő. Azokat az üledékeket, melyek az itt felsorolt fázisok valamelyikébe tartoznak, de számottevő mennyiségű szerves anyagot is tartalmaznak, a szerves dúsító tényezők csoportjánál tárgyaljuk.

A felszíni mállás, az üledékszállítás és -lerakódás geokémiáját SZÁDECZKY-KARDOSS E. (1955) a nyomelemdúsulások kémiai tényezőinek (ionpotenciál, pH, Rh) függvényében vizsgálja (pp. 553—578.). Megállapításait alapul véve, a ritkaelemek gyakorlati szempontból is számba jövő dúsulásait az agyagos közetekben, az oxidos üledékekben, a karbonátos üledékekben és az evaporitokban kereshetjük.

a) Ritkaelemdúsulás agyagos üledékekben

Az agyagos üledékekben a földkéregbeli átlagkoncentrációjukhoz képest egyes ritkaelemek jelentősen dúsulnak.

A 35. táblázatban TUREKIAN—WEDEPOHL és VINOGRADOV gyakorisági adatai alapján összefoglaltuk azokat a ritkaelemeket, melyek dúsulása az agyagos

Agyagos kőzetekben dúsuló ritkaelemek átlagértékei g/t-ban

Elem	Magmás átlag (VINOGRADOV)	Tengeri agyagok		Agyagpalák	
		átlageloszlás (TUREKIAN és WEDEPOHL)	dúsulási tényező	átlageloszlás (TUREKIAN)	dúsulási tényező
Li	32	57	1,78	66	2,05
B	12	230	19,1	100	8,3
V	90	120	1,3	130	1,4
Cr	83	90	1,1	90	1,1
Co	18	74	4,1	19	1,05
Ni	58	225	3,9	68	1,16
Cu	47	250	5,3	45	0,90
Zn	83	165	1,98	95	1,1
Ga	19	20	1,05	19	1,0
As	1,7	13	7,5	13	7,5
Se	0,05	0,17	3,4	0,6	12,0
Mo	1,1	27	24,5	2,6	2,3
Cd	0,13	0,42	3,2	0,3	2,3
Sn	2,5	1,5	0,6	6,0	2,4
Sb	0,5	1,0	2,0	1,5	3,0
Y	0,4	0,05	0,12	2,2	3,5
La	29	115	4,0	92	3,2
Hg	0,08	0,X	10	0,5	6,0
Pb	16	80	5,0	20	4,0

kőzetekben számottevő. Különválasztottuk a biztosan tengeri és a nem tengeri eredetű agyagokra vonatkozó adatokat, mert sok ritkaelem e kétféle környezetben másként dúsul. Mint látható, a táblázatban szereplő ritkaelemek közül a valódi szedimentofil elemek csoportjába csak azok tartoznak, melyeknek legalább az egyik dúsulási tényezője 10-nél nagyobb (kivétel a Mo). Ez úgy értendő, hogy a felsorolt és 10-nél kisebb dúsulási tényezőjű ritkaelemek átlageloszlása az üledékes kőzetekben valójában nem haladja meg magmás átlageloszlásukat, csak az agyagokban dúsulnak bizonyos mértékig az említett kémiai és kolloidkémiai (adszorpció) tényezők hatására.

Az agyagos üledékekben rendszerint az agyagásványokat tartalmazó, legfinomabb szemcséjű frakcióban legnagyobb a nyomelemdúsulás, mert a kolloid tényezők itt hatnak elsősorban.

Vizsgáljuk meg a táblázatban felsorolt elemek közül a számunkra fontosabb ritkaelemek dúsulási módját és körülményeit az agyagásványokban és egyéb hidrolititeken.

L í t i u m

A Li-ban gazdag biotitok mállásakor a lítium a képződő agyagásványokba lép. Az egy vegyértékű és kis méretű Li-iont az agyagásványok nem adszorpciós folyamattal kötik meg, hanem kristályrácsukba építik be. A lítium dúsulása a kaolinitekben a legjelentősebb. Átlagértékben a kaolinitben háromszor annyi a Li, mint a gránitok átlagában. A Li beépülését a kaolinitbe HORSTMAN (1957) a következőképpen magyarázza: elképzelhető, hogy az Al-oktaéder rétegekben

bizonyos mértékű töltéshiányt eredményező $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ helyettesítések jönnek létre, ami lehetővé teszi a Li számára a beépülést. Ideális esetben minden jelenlevő Mg-ion egy Li-ion belépését tenné lehetővé, ekkor a Mg/Li százalékos aránya 3,5 lenne. Néhány kaolinitben e két elem aránya valóban megközelíti ezt az értéket.

A tapasztalatok szerint legjelentékenyebb Li-tartalom a laterites képződ-mények agyagásványaiban mutatkozik. S. GOLDICH és H. R. BERGQUIST (1957) szerint a laterites üledékekben szoros korreláció van a Li-tartalom és az agyag-ásvány-tartalom között.

A montmorillonitok általában kevesebb lítiumot tartalmaznak, mint a kaolinitek; a montmorillonitok jelentős Mg-tartalmú változatában, a hektoritban azonban szintén dúsul a Li. Kanadában pl. hektoritból való lítiumkinyerés is szóba jöhet.

Gazdasági szempontból a Li agyagos üledékekben való előfordulása a magmás telepekhez viszonyítva alárendeltebb jelentőségű.

B ó r

Főleg tengeri eredetű agyagokban dúsul, ezért fáciesjelzőként is általánosan használják. Jelentősebb mennyiségben főként az illites agyagokban fordul elő. HARDER (1961) vizsgálatai alapján valószínűnek látszik, hogy a B az agyagásvány rácsába lépve a szilícium-tetraéderekben a Si-ot helyettesíti, bár az is feltételezhető, hogy a csillámszerkezetben a tetraéderpozícióban levő Al-ot is helyettesítheti. HARDER elképzelése szerint tehát az agyagásványok bór-felvétele nem adszorpciós jelenség, hanem ioncsere-folyamat, mely a tenger-vízben levő B-ionok és az agyagásvány kationjai között megy végbe.

Gyakorlati szempontból az agyagásványok bórtartalma az evaporitokéhoz képest jelentéktelen.

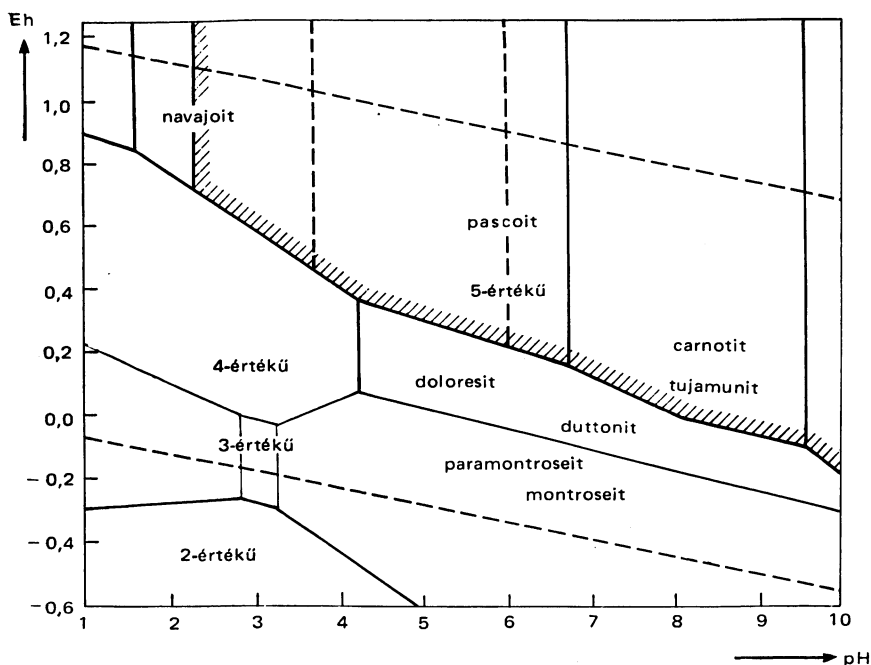
V a n á d i u m

A vanádium dúsulása az agyagos kőzetekben három tényezőre vezethető vissza: 1. kőzetalkotó ásványok felszíni elbomlásakor keletkező másodlagos V-ásványok alakjában kerül az üledékekbe (pl. homokkövekbe); 2. szerves tényezők hatására dúsul, főként a bitumenes üledékekben; 3. agyagásványokban és laterites, bauxitos üledékekben adszorpció révén dúsul.

A bitumenes üledékekben való dúsulására később még visszatérünk.

A V geokémiai viselkedését felszíni körülmények között a redoxpotenciál és a pH változásának hatására H. T. EVANS és R. M. GARRELS (1958) tanulmányozta behatóan. Egyensúlyi diagramokon ábrázolták a különböző vanádium-vegyületeket és a vanádiumásványok stabilitási tartományait vizes közegben, 25 °C-on a pH és Eh függvényében. E diagramok segítségével jellemezhetjük a V-ásványok málláskor tanúsított viselkedését. A diagramok szerkesztéséhez a GARRELS (1953) által régebben megállapított összefüggések adták a kiindulást. A Colorado-plató érceiben levő vanádium- és uránvegyületekre vonatkozó adatok alapján sikerült összefüggést kimutatni a vanádium-oxidok termodinamikai stabilitása és az uránium-oxid-rendszerek termodinamikai viszonyai között.

A 28. ábrán mutatjuk be EVANS és GARRELS (1958) egyensúlyi görbéit.



28. ábra. A különböző vegyértékű V-ionok és V-ásványok stabilitási tartományai EVANS és GARRELS (1958) szerint

A különböző vegyértékű vanádium-ionok stabilitási tartományain kívül az illető pH—Eh tartományban stabilis vanádiumásványok is szerepelnek az ábrán. Ennek alapján adott képződési körülmények esetére megadhatjuk a V-ásványok előfordulásának lehetőségeit. A szerzők megállapításai szerint a hőmérséklet változása lényegesen nem befolyásolja a stabilitási tartományok határait.

A lateritokban és bauxitokban a V dúsulása a vassal párhuzamosan történik. Valószínűnek tartják, hogy a bauxitok vanadát-anionokat, az agyagok vanádium-kationokat adszorbeálnak.

Hazai bauxitjaink átlagos V-tartalma (V_2O_5 -ben megadva) 0,14%, ez a vörösiszapban jelentősen feldúsul. A kinyerés technológiája megoldott.

K r ó m

A Cr viselkedését a kőzetek mállási folyamatai során F. FRÖHLICH (1960) vizsgálta. A Cr üledékes dúsulásának tényezőit keresve a következőket állapította meg:

1. Lateritképződésnél és bauxitképződésnél a Cr a vassal együtt dúsul, bár dúsulásuk nem minden esetben párhuzamos. Ismeretes olyan eset is, hogy ugyanannak a laterites vagy bauxitos képződménynek éppen a vasban szegényebb részei mutatnak Cr-dúsulást. Példaként két — Gántról, a harasztosi bányából származó — bauxitmintát is említ a szerző, melyek közül a vasdúsabb fajta 285 ppm Cr-ot, a vasban szegényebb változat 400 ppm Cr-ot tartalmaz.

2. Az agyagásványok közül a montmorillonitok jelentéktelen mennyiségű krómot tartalmaznak (átlagban 1 g/t-t), a kaolinitek krómtartalma ennél már lényegesen több (genetikájuktól függően 14–100 g/t között változik). Legnagyobb az illitek Cr-tartalma, ez gyakran eléri a 260 g/t-t is.

3. Üledékes vasércekben is dúsul a króm.

A króm dúsulásának módja az említett három üledéktípusban valószínűleg különböző. A bauxitosodásnál a Cr a kiindulási kőzethez képest azért dúsulhat, mert kicsiny a mozgékonyasága. Az agyagos kőzetekbe a Cr-ot a csillámok, a hidrocsillámok, az illitek és a kloritok szállítják. Az üledékes vasércbe a vassal együtt, kolloidális állapotban történő szállítás révén kerül.

Különösebb gyakorlati jelentősége az agyagos kőzetekben való dúsulásnak csak akkor van, ha azok Cr-dús bázisos kőzetekkel, vagy krómerctelepek anyakőzeteivel állnak kapcsolatban.

K o b a l t

Alluviális telepekben — serpentin kőzetek mállási termékeként — jelentős Co-dúsulások fordulhatnak elő. Különösen trópusi környezetben, laterites mállás esetén található számottevő Co-tartalom. A Co a Mn-nal társulva rendszerint az alluviális telep felszínközeli rétegeiben található, a nikkel-szilikátok ellenben a mélyebb szintekben dúsulnak.

G a l l i u m

A Ga az üledékes fázisban főként az Al-ot helyettesíti. Bár dúsulási tényezője az agyagokban nem jelentős, bauxitokban való előfordulása azonban gyakorlati szempontból mégis fontos, mert a bauxit feldolgozásakor a sűrűségben felgyülemelő Ga kinyerése kifizetődő. Hazai bauxitjainkban átlagosan 0,003% Ga-ot találhatunk, ez a Bayer-féle feltárással nyert sűrűségben 200 mg/l koncentrációra dúsul. A kinyerés technológiája megoldott.

Mivel a Ga a bauxitokban inkább dúsul, mint más agyagos kőzetekben, keresték ennek magyarázatát. Valószínűnek látszik, hogy a különbség oka a képződési körülményekben (pH-viszonyok) keresendő.

Az agyagok közül gyakoribb az édesvízi, mint a tengeri agyagokban, ezért agyagok esetében a Ga jelenlétét, illetve koncentrációját faciesjelzőként is szokás használni.

S z e l é n

A Se nagyfokú dúsulását a hidrolititekben a következőképpen magyarázzák: exogén körülmények között, erősen oxidálóképes közegben a szelenidekből szelenitek és szelenátok képződnek. Ezek vizes oldatából vas-hidroxidokkal oldhatatlan komplex-szelenitek és szelenátok képződnek [pl. $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$ összetételű komplex], ily módon a szelén feldúsul. Kedvező pH és Eh körülmények mellett gyakorlati szempontból is jelentős mennyiséget érhet el a vasas üledékek szeléntartalma.

M o l i b d é n

A Mo egyes bauxittípusokban és agyagos üledékekben is dúsul, utóbbiakban különösen akkor, ha azok szerves anyagot és piritet is tartalmaznak. Ezekben az üledékekben a Mo a szerves anyag és a pirit mennyiségén kívül a Cu-tartalommal is korrelációban van. LEUTWEIN (1956) szerint a Mo különösen a szapropélekben gyakori. A Mo üledékes dúsulása az agyagos kőzetekben tehát feltehetően főként szerves tényezőkre vezethető vissza.

* * *

A felsorolásban szereplő többi elem dúsulása az agyagos kőzetekben gyakorlati szempontból kevésbé jelentős. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az agyagos kőzetek várható nyomelem-koncentrációit illetően nem szabad általánosítani, mert az üledék származási helye, képződésének körülményei igen erősen befolyásolják nyomelemtartalmát.

Azokkal az elemekkel, melyek a bauxitokban és mangánércekben gyakorlati szempontból is jelentős dúsulást mutatnak, a továbbiakban külön foglalkozunk.

b) *A bauxit és mangánérc ritkaelemei*

A *bauxitot* — erős oxidáltsága miatt — a mangán-oxidos üledékekkel együtt az oxiditok közé soroljuk. A bauxitok fontosabb ritkaelemei különböző módon dúsulnak. Részint ionhelyettesítésekkel az ásványok rácsába épülnek, részint a vas-hidroxidokkal együtt lecsapódva dúsulnak, esetleg az agyagfrakcióban adszorpcióval kötődnek meg, illetve törmelékes nyomásványokkal jutnak a bauxitos kőzetekbe. A bauxit képződési körülményei, típusa, származása szerint a dúsulási tényezők egyike vagy másika jobban érvényesülhet, ezért a különböző típusú bauxitok ritkaelem-koncentrációi is eltérőek lehetnek.

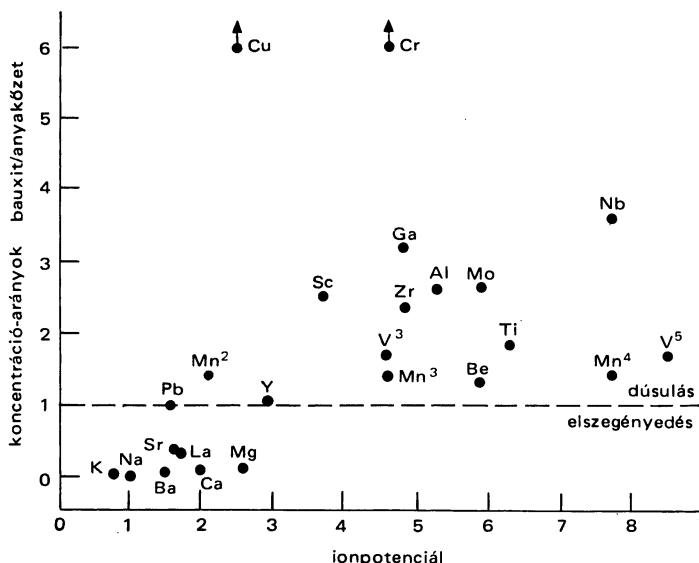
A bauxitok Cr-, V- és Ga-dúsulásáról már tettünk említést, ezek koncentrációja is nagymértékben függ a bauxitok képződési körülményeitől.

JR. M. GORDON és K. J. MURATA (1952) az arkansasi bauxit ritkaelem-együttesét vizsgálta. A bauxit és a vele genetikai összefüggésben levő nefelin-szienit ritkaelem-koncentrációit hasonlították össze. Eredményeiket diagramon ábrázolták (29. ábra), melynek egyik tengelyén az egyes ritkaelemek ionpotenciálját, a másik tengelyén pedig ugyanezen elemeknek a bauxitban és az anyakőzetben megállapított koncentráció-arányait tüntették fel. A már említett elemeken kívül az arkansasi bauxitban a Nb is olyan jelentős mértékben dúsul, hogy gazdaságos kinyerése is szóba jöhet.

A szerzők az elem dúsulás kémiai tényezői közül az ionpotenciált tartották döntőnek. A diagram alapján is igazoltnak látták, hogy a 3-nál nagyobb ionpotenciálú ritkaelemek dúsulási tényezője kivétel nélkül nagyobb mint 1.

A dúsulás azonban nem minden esetben magyarázható csupán az ionpotenciálok szerepével. A Be-ről tudjuk, hogy exogén körülmények között az Al-ot követi, beépülése az Al-hidroxidokba indokolt. A Cr és V a már előbb említett módon a vasat követi.

A *mangán-oxidos üledékek* nyomelemei közül gyakorlati szempontból a Co dúsulását kell megemlítenünk. A Mn és a Co — mállási folyamatok alatti — szoros asszociációjára már rámutattunk. Szerpentinek kőzetek mállási zónájá-



29. ábra. A bauxitok nyomelem-dúsulása az ionpotenciálok függvényében GORDON és MURATA (1952) szerint

ban sokszor fordul elő nagy Co-tartalmú asbolán. Új-Kaledóniában és Ausztráliában asbolános agyagos üledékekből jelentős kobaltmennyiségeket nyertek ki. Laterites telepekben is gyakran tartanak nyilván számottevő Co-tartalmat.

A mangános üledékekben gyakran előforduló Ba gazdasági szempontból nem jelentős.

c) Karbonátos üledékek ritkaelem-dúsulásai

A karbonátos kőzetekben, illetve pontosabban a karbonáttartalmú kőzetek karbonátanyagában általában csekély a ritkaelem-dúsulás.

TUREKIAN és WEDEPOHL gyakorisági adataiból is látható, hogy a karbonátos kőzetekben a ritkaelemek — földkéregbeli átlagukhoz képest — általában nem dúsulnak, sőt koncentrációjuk rendszerint jóval a klarkérték alatt marad. Kivétel a Sr és a Ba, ezeknek dúsulásával azonban itt nem foglalkozunk, mert földkéregbeli gyakoriságuk az újabb adatok szerint messze meghaladja a 200 g/t-t, tehát nem soroltuk őket a ritkaelemek közé. Kismértékű dúsulást mutat még a bór, különösen a tengeri eredetű karbonátokban, de ez is valószínűleg a karbonátokat kísérő agyagfrakcióhoz kötődik.

A karbonátos kőzetekre megadott gyakorisági adatok természetesen főként a leggyakoribbakra, a mészkőre és dolomitra vonatkoznak. A sziderites és mangánkarbonátos kőzetek ritkaelemekben valamivel gazdagabbak.

K. B. KRAUSKOPF (1955) szerint a szideritekben a ritkaelemek dúsulása a következő átlagos képet mutatja:

Be = 10 g/t	Cr = 20 g/t	V = 70 g/t	Ge = 7 g/t
Co = 300 g/t	Li = 100 g/t	Y = 9 g/t	Rb = 5 g/t
Ga = 22 g/t	Sc = 65 g/t	Ni = 50 g/t	

A felsorolt elemek közül a földkéregbeli átlaghoz viszonyítva a Be, Co, Sc, Y, Ge dúsulási tényezője nagyobb 2-nél. Gyakorlati szempontból azonban ezek dúsulása sem jelentős.

d) Az evaporitok ritkaelemei

Az evaporitok tengerek, tavak, hévizek nagyfokú vagy teljes bepárlódásakor keletkező sótartalmú üledékek. Néha nehéz a határt megvonni az evaporitok és a kémiai üledékek (precipitátok) között. Egyazon lelőhelyen együttesen is előfordulhatnak.

Bepárlódáskor a sók kiválása természetszerűleg oldékonyságuk fordított sorrendjében történik. Először a CaCO_3 és CaSO_4 válik ki, majd az alkálisók, a sort ezek közül is a legoldhatóbbak zárják. A kiválási sorrendet — egymásra gyakorolt hatásuk révén — jelentősen befolyásolja a még oldatban levő sók minősége.

Az evaporitok tanulmányozásának klasszikus területe a stassfurti sótelep, mely a permii (zechstein) tenger üledéke. Evaporitjai főként oldható szulfátokból, halogenidekből és borátokból állnak. A telep egyik fontos és tömegesen előforduló ritkaeleme a bór.

B ó r

Különböző eredetű evaporitokban egyaránt előfordulhat. Jelentős mennyiségben van a tengeri, a tavi, a régi folyómedrekben felgyülemelő sókőzetekben, sőt a vulkáni tevékenységből származó evaporitokban is.

Tengeri üledékekben főként Ca-borátok fordulnak elő, majd a bepárlódás utolsó szakaszán Mg-borátok, főként boracit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) válik ki.

A stassfurti sótelepekben átlagosan 800 g/t bórta találtak. A bórdúsulás ebben a telepben főként a karnallitos zónában jelentős. Dél-Kalifornia és Nevada boráttartalmú evaporittelepei tavi eredetűek. Ugyancsak tavi eredetűek a Bolívia, Argentína, Peru és Tibet területén ismeretes bórta tartalmú evaporitok is. A legtöbbjük hévforrással is kapcsolatban áll, ezt bizonyítja, hogy az uralkodó Na-borátok mellett néha ammoniumborátok is kimutathatók. A tavi evaporitok fontosabb borátásványai a következők:

<i>kernit</i> :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<i>bórax</i> :	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
<i>ulexit</i> :	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
<i>colemannit</i> :	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A folyómeder-üledékekben található evaporitok főként Ca-borátokat tartalmaznak. A törökországi boráttelepeknek a legfontosabb ásványa pl. a pandermit: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. A bórta ebben az előfordulásban harmadidőszaki vulkáni tevékenységgel kapcsolatos hévizekből származtatják. A hévizek által szállított bór a folyóvízben levő Ca-kationnal rosszul oldódó borátokat képez, melyek már a folyóvíz bepárlódásának korai szakaszában kicsapódnak.

Vulkáni területek üledékeiben gyakran találhatunk Ca-tartalmú borátokat. A vulkáni tevékenység centrumának környezetében dúsul az exhalációs eredetű bór és így *sassolin*: $\text{B}(\text{OH})_3$ (bórsav) és különböző *borátok* képződnek.

A vulkáni gőzök a bórt illékony BCl_3 és BF_3 alakban szállítják. Vízgőzzel reagálva ezekből bórsav és sósav, illetve hidrogénfluorid képződik. Toscana hévforrásai pl. oldott bórsavat szállítanak; az itteni evaporittelekben sassolinon és kalciumborátokon kívül ammoniumborát (*larderellit*: $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) is előfordul.

A különböző eredetű evaporitok a bór legfontosabb forrásai.

Az evaporitok ritkaelem-tartalmára vonatkozó ismeretek — az irodalmi adatok szórványossága miatt — meglehetősen hiányosak. Nem lehet tehát előre következtetni arra, hogy bizonyos evaporittípusokban és azok adott zónájában milyen nyomelemdúsulásra számíthatunk. A németországi zechsteini evaporitok ritkaelem-tartalmáról A. G. HERMANN (1958) színeképvizsgálata adott tájékoztatást. Ebből és még néhány más irodalmi adatból néhány elem átlagos előfordulásáról vázlatos képet alkothatunk.

Gyakorlati szempontból (a bór mellett) legfontosabb az evaporitok alkálifém-tartalma.

L í t i u m

A tengeri evaporitokban részben ásványzárványokban, részben az evaporitokat kísérő agyagban található lítium. Jelentékeny Li-tartalmú a kaliforniai Searles Lake-i sóstó párlata, melyből Li-foszfát különíthető el. Bár a Li-tartalom az összes sók mennyiségének csak 0,02%-a, mégis a világ lítium-termelésének mintegy felét innen nyerik.

R u b í d i u m

Rb az evaporitokban a NaCl kristályaiban 0,0005—0,04%-nyi mennyiségben, a karnallitban pedig átlag 0,03%-ban található. Inkább az evaporitokat kísérő agyagfrakcióban dúsul.

C é z i u m

Az említett stassfurti evaporitok karnallitjában kb. 2 g/t-nyi Cs fordul elő.

* * *

További nyomelemek: Ba a gipszben és az anhidritben a Ca helyettesítőjeként gyakori, az alkáli sókban ellenben mennyisége jelentéktelen. Az evaporitokat kísérő agyagfrakcióban feldúsulhat. (Az evaporitok J- és Br-tartalmára vonatkozóan viszonylag sok irodalmi adat van, de mivel ezekkel az elemekkel a jelen összeállításban nem foglalkozunk, így az adatok ismertetésére nem térünk ki.) A Sr cölesztin vagy stroncianit alakban, továbbá a Ca-ásványokban helyettesítőként fordul elő.

Az evaporitok U-tartalma néhol jelentősebb, ez azonban rendszerint nem szingenetikusan, hanem szerves hatásra, utólag dúsult, így dúsulásának módja miatt a következő fejezetben tárgyaljuk.

e) Ritkaelem-dúsulás szerves eredetű üledékekben

A ritkaelemek üledékes dúsulásának leghatékonyabb tényezője a szerves hatás. Ez indokolja azt, hogy a torlatos telepektől és egy-két — agyagos kőzetben található — dúsulástól eltekintve, a hasznosítás szempontjából fontos ritkaelem-dúsulások legnagyobb része közvetlenül vagy közvetve szerves dúsító tényezők hatására jött létre. E tényező fontosságának felismerése vezette már 1939-ben VERNADSZKIJ-t arra, hogy bevezesse a „bio-geokémia” fogalmát és iskolát alapítson e tudományág művelésére.

A szerves üledékek két típuspéldáját — a kőszetet és a kőolajat — kiválasztva tekintsük át, hogy milyen ritkaelemek milyen átlagkoncentrációban dúsulnak bennük. Az átlagadatokat az irodalomban közölt értékek meglehetősen eltérő volta miatt nehéz pontosan kiszámítani, ezért a különböző szerzők összefoglalásaiban adott átlagértékek között is jelentős az eltérés. A 36. és 37. táblázatban bemutatott koncentrációhatárokat KRAUSKOPF (1955) átlagadatai nyomán adjuk. A feltüntetett dúsulási tényező azt fejezi ki, hogy az illető képződményben a ritkaelem koncentrációja hányszorosa a földkéregbeli átlagértékének.

Összehasonlítva a kétféle szerves üledék adatait, megállapíthatjuk, hogy jelentősebb, több nagyságrendet is kitevő különbség a következő elemeknél mutatkozik: a szénhamuban inkább a Be, Bi, Ga, Ge, Sc dúsul, az olajhamuban pedig az As, Cr, Cu, Ni, V szaporodik fel jelentősen.

A szerves tényezőket már a dúsító tényezők általános ismertetésénél részletesen tárgyaltuk, sőt rámutattunk a szerves tényezők komplex voltára is. Nyilvánvaló, hogy a különböző elemekre a dúsító tényezők különböző mértékben hatnak és ebben az elem kémiai, geokémiai sajátosságai döntők. Egyes elemek a szerves eredetű üledék szerves komponenséhez kötődnek, mások inkább

36. táblázat

Kőszénhamuk átlagos ritkaelem-tartalma

Elem	Átlagkoncentráció g/t	Dúsulási tényező
Ag	1—5	10—50
As	100—500	20—100
Be	1—10 (de néha 1000)	0,5— (néha 500)
Bi	20—50	100—250
Cd	5	33
Co	300	13
Cr	100—400	0,5—2
Cu	20—200	0,3—3
Ga	100	7
Ge	50—500	7—70
Mo	100—200	100—200
Ni	50—80	0,6—10
Ritkaföldfémek	500—1000	2—7
Sb	kb. 200	kb. 200
Sc	60	12
Sn	16—200	0,4—5
V	100—1000	0,7—7
Zr	100—500	0,4—2

Kőolajhamuk és bitumenek ritkaelem-tartalma

Elem	Átlagkoncentráció g/t	Dúsulási tényező
Ag	5	50
As	1500	300
Be	2	1
Bi	—	—
Co	100—500	4—20
Cr	200—3000	1—15
Cu	200—8000	3—115
Ga	3—30	0,2—2
Ge	—	—
Mo	50—1500	50—1500
Ni	1000—45 000	12—560
Ritkaföldfémek	2000 ?	13 ?
Sc	4	0,8
Sn	20—500	0,5—13
Tl	—	—
V	500—25 000	3—167
Zr	50—500	0,2—2

a szervesetlen frakcióban találhatók nagyobb gyakorisággal. A szervesetlen részben található elemek dúsulási folyamata is sokszor összefügg a szerves komponens jelenlétével.

Az újabb kutatási eredmények nyomán egyre inkább nyilvánvalóvá válik, hogy döntő az elemek stabil komplex-vegyületek képzésére való hajlama. Más-ként ezt úgy is kifejezhetjük, hogy a szerves geokémiában fontos tényező az elemek koordinációs készsége. A koordinációs készség párhuzamban áll az elemek ionizációs potenciáljával és ionpotenciáljával. A következő összefüggések ismerhetők fel:

1. Ugyanolyan töltésű kationok növekvő ionizációs potenciál esetén növekvő komplex stabilitást mutatnak. A *van Panthaleon*—*van Eck*-féle formula szerint:

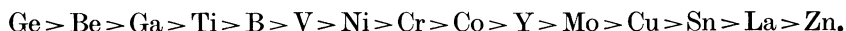
$$\log K = p(I - g),$$

ahol K = a komplex stabilitási állandója, I = a központi kation ionizációs potenciálja, p és g = a ligandoktól függő állandók.

2. A központi kation ionpotenciáljának növekedésével a stabil komplexek képzésére való képesség fokozódik. Ezzel ellentétben az az ismert kémiai összefüggés, mely szerint a kationok affinitása az ioncserélő gyantákhoz ionpotenciáljukkal fordítva arányos.

A szerves anyagokon történő adszorpció valószínűleg főként kemoszorpció, vagyis már átmenetet képez a komplexképzéshez. Várható tehát, hogy a szerves dúsulásoknál a nagy ionpotenciálú és nagy ionizációs feszültségű elemek kerülnek előtérbe. Vizsgáljuk meg — irodalmi adatok nyomán — a kőszén szerves és szervesetlen komponenseiben dúsuló elemeket.

VINIKAS (1964) a szénben dúsuló ritkaelemeket a szerves frakcióban való dúsulásuk csökkenő sorrendjében és a szervesetlen frakcióban való előfordulásuk növekvő gyakorisága szerint így rendezte:



Ellenben, ha a felsorolt elemeket ionpotenciáljaik, vagy ionizációs potenciáljaik sorrendjében írjuk fel, akkor nem kapunk a *Vinikas*-féle összeállítással egybevágható sorozatot, vagyis máris találtunk olyan irodalmi adatot, amely nincs összhangban azzal az egyszerűnek látszó értelmezéssel, hogy a komplexképzésre való hajlam, vagy az adszorpciós készség a szerves anyagokon való ritkalelem-dúsulás kielégítő magyarázatát adja. Nyilvánvaló, hogy a kísérleti adatokhoz is tapadhatnak hibák, ám valószínű az is, hogy a dúsulási folyamatok elképzelésünkénél sokkal bonyolultabbak és a hatások egymásra rétegződnek. Így azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az egyes szerzők által kiemelt dúsító tényezők a valóságban léteznek ugyan, de nem tekinthetők egyedül és önmagukban ható tényezőeknek.

G. D. NICHOLLS és D. H. LORING (1962) angliai szerves üledékek ritkafémvizsgálatánál hasonló megfontolásokból indult ki az egyes ritkalelemek dúsulásának komplex tényezőit vizsgálva. A vizsgált szerves üledékekben a következő jelentősebb elem-dúsulást észlelték:

Co	17—86	g/t	Ni	33—138	g/t
Cr	100—190	g/t	V	90—260	g/t
Cu	18—45	g/t	B	50—75	g/t
Ga	10—30	g/t	Li	50—100	g/t

A nyomelemek dúsulását elemenként a következő módon értelmezték:

A *kobalt* dúsulását két folyamatra vezetik vissza: egyrészt az agyagásvány-frakció, másrészt a kolloid szervesanyag is adszorpcióval dúsítja. A *króm* jelenlétét törmelékes ásványokra vezetik vissza, és nem tartják valószínűnek, hogy kémiai csapadékként a vassal vált volna le. A *réztartalom* és a minta szervesanyag-tartalma között nem találtak korrelációt (?). Valószínűnek tartják, hogy szulfidos alakban van jelen. A *gallium* egy része adszorpcióval kapcsolódik a szerves anyaghoz, ez savval kioldható. A savazással el nem távolítható rész a kaolinit rácsában az alumíniumot helyettesíti. A *nikkel* részben szulfid alakban van jelen, kis része az agyagásványokon kötődik meg, más része a szerves frakcióhoz kapcsolódik. A *vanádium* savban oldhatatlan része agyagásványokhoz adszorpcióval kötődik, illetve a vas-hidroxidokhoz kapcsolódik, oldható része a szerves anyagok komplex vegyületeiben fordul elő. A *bór* főként az agyagfrakcióban dúsul. A *cirkon* a nehézásványok között található törmelékes elegyrész.

M. U. OTTE (1953) szintén a nyomelemek dúsulási helyét kereste a kőszénkomponensekben. Vizsgálatai szerint a szerves anyagban a Ge, Ga, Be, Ti, V, Ni, Cu, Mo, Zr, Cr, a hamuban a Mn dúsul; a szerves anyagban és a hamuban egyaránt dúsul a Co, Pb, Zn, Sb, Sn.

VARGA I.-NÉ, BELLA L.-NÉ és SZÁVÁNYÉ BENŐCS K. (1972) hazai kőszénvizsgálataik eredményeit összesítve figyelték az egyes elemek megjelenését a kőszén szerves, illetve szervetlen komponensében. Tízennégy szénterület mintegy 3000 szénhamu-mintájának vizsgálata alapján összefüggést mutattak ki a nyomelemek koncentrációja és a hamutartalom között. Megállapították, hogy a B, Sn és Ge legnagyobb valószínűséggel a csökkenő hamutartalom (tehát növekvő szervesanyag-tartalom) irányában dúsul. A közepes hamutartalmú mintákban leggyakrabban dúsuló elemek a Ni, Mo, Zr és Co. Uralakodó jeleggel a nagy hamutartalom (tehát csökkenő szervesanyag-tartalom) irányában dúsul a V, Cr, Ga, Zn és Pb. Vizsgálataik szerint külön csoportot

képez a Cu, As és Be. Ez a három elem főként a kis és közepes hamutartalmú mintákban dúsul, de több kőszénterületen elsősorban ott, ahol igen kis mennyiségben vannak jelen, értékük állandó és gyakorlatilag független a hamutartalomtól.

Ezek az irodalomból kiragadott példák annak bemutatására szolgálnak, hogy a szerves anyagokban való dúsulás tényezőit ismerjük ugyan, de konkrét esetekben, egyes elemekre vonatkozóan a tényezők meghatározása rendszerint igen nehéz. Ez okozza a sok esetben tapasztalt ellentmondásokat a különböző szerzők megállapításai között.

Az elméleti megfontolások után tekintsük a gyakorlati szempontot és foglalkozzunk a kőszenekből, kőolajhamuból és égőpalákból, továbbá egyéb szerves eredetű üledékekből kinyerhető ritkaelem-előfordulásokkal.

A kőszenekben dúsuló ritkaelemek

A kőszenekben dúsuló ritkaelemek rendszeres vizsgálata már több mint 3 évtizede GOLDSCHMIDT klasszikus vizsgálatai óta, igen sok kutató érdeklődését felkeltette. Az idézett szerzőkön kívül megemlíjtük még F. LEUTWEIN és H. J. RÖSLER (1956) idevágó összefoglaló munkáját. A hazai kőszén-előfordulások első áttekintő ritkaelem-vizsgálata csaknem 20 évvel ezelőtt történt (SZÁDECZKY-KARDOSS E. és FÖLDVÁRINÉ, 1955). Azóta már igen részletes vizsgálatok folytak és a Bányászati Kutató Intézetben a különböző szénmedencékből származó több ezer szénhamuvizsgálat alapján kataszterszerű felmérés is történt.

A kőszenek ritkaelemeinek dúsulásánál az említett szerves és nem-szerves dúsító tényezőkön kívül még egy további tényezőt is figyelembe kell vennünk: a ritkaelem-dúsulás és a szénülési fok összefüggését. Az egyes szerzők megállapításai erre vonatkozóan nem egybehangzóak, az összefüggés az egyes elemek szerint is változó és nem minden esetben értelmezhető. Általában mégis megállapítható — hazai vizsgálatainknál is ezt tapasztaltuk —, hogy a szénülés kezdetétől kiindulva a ritkaelemek a szénülés előrehaladtával fokozatosan dúsulnak, bizonyos maximum elérése után azonban ismét csökkennek és az antracitokban már minimális koncentrációban jelentkeznak. A maximum helye azonban — a különböző szerzők megítélése szerint — változó, egyesek megfigyelése szerint a barnakőszenekben, hazai vizsgálataink szerint leginkább a Mecsek hegység liász feketekőszeneiben mutatkozik maximális dúsulás. A kőszeknekél tehát a diagenezist is a dúsító tényezők közé kell sorolnunk.

A ritkaelemek dúsulásának a szénülés függvényében változó mértékét és a közepes szénülési foknál jelentkező koncentráció-maximumát a következőképpen értelmezhetjük:

Kezdeti szénülésnél a hamutartalom csökkenése viszonylagos nyomelem-dúsulást eredményez. A szénülés előrehaladtával a szerves komplexek fellazulnak és a komplexekben visszatartott fémionok szabaddá válva könnyen eltávozhatnak. A kőszénvé válás végső állapotában a kezdődő kristályosodás a kolloidok átrendeződése révén a felületek csökkenését eredményezi, így az adszorpcióval kötött nyomelemek is felszabadulnak.

Több szerző közül olyan megfigyeléseket is, hogy a kőszén egyes sávfélesegeiben más-más ritkaelem-csoport dúsul. Így pl. OTTE (1953) szerint a vitritben és klaritban főleg a Ge, Ca, B és kisebb mértékben a Ni, V, Cr és Zr; a

duritban és fuzitban viszont a Ti, Mo és Cu dúsul jelentékenyebb mértékben. Más szerzők adataival összevetve azonban megállapítható, hogy itt is jelentős ellentmondások akadnak, melyeknek elvi, de módszertani okai is lehetnek. CSALAGOVITS I. és VIGNÉ FEJES M. (1969) a mecseki kőszénösszletben leginkább dúsuló Be, Ge és Zr eloszlását vizsgálta az egyes kőszén-összetevők függvényében. Megállapításaik szerint a Ge és Be fő dúsító anyaga a vitrit, a Zr viszont a durtittartalommal mutat korrelációt.

Az újabb vizsgálatok egy része arra irányul, hogy egyes ma élő növényfélések eltérő ritkaelem-gyűjtő tulajdonságait tanulmányozza és a tapasztalatokat kapcsolatba hozza az egyes kőszénfajták ritkaelem-társulásaival.

Hasznosíthatóság szempontjából a kőszénhamuban dúsuló ritkaelemek közül a következőket emelhetjük ki: Ge, Be, U, B, Zr. A továbbiakban ezekkel kissé részletesebben foglalkozunk.

Germánium. A kőszénhamuk Ge-tartalma általában néhány g/t-től 1000 g/t-ig terjed. E ritkaelem kinyerése kőszénhamuból már sok helyen megvalósult és gyakorlati szempontból elsősorban érdekes. Gyakorlati fontossága miatt leginkább a Ge-ra vonatkozóan tanulmányozták a kőszénben való dúsulás módját. Megállapították, hogy a Ge főként a szerves komponenshez, leginkább a vitrithez kötődik. Elektrodialízissel a szerves résztől nem választható külön, ami arra utal, hogy a fém komplex kötésben van jelen.

Hazai kőszeneink közül a komlói, a nagymányoki, a mázai szenekben és az újabb vizsgálatok szerint a borsodi szenekben dúsul (átlag 18 g/t). Megfigyelések szerint a Ge-dúsulás mindig a vékony kőszénpadokban a leggyakoribb. A mecseki alsóliász kőszénösszletben a Ge-tartalom figyelemre érdemes, de területenként változó értékű. Így:

Pécsbányatelepen	11 g/t
Pécsszaboles-Rücker	53 g/t
Pécs-Vasas	12 g/t
Komló	72 g/t
Északi pikkely	110 g/t

Ge átlagkoncentráció adódott. A legnagyobb átlagértéket tartalmazó É-i pikkely területén a Ge-tartalom maximális értéke egyes mintáknál a 600 g/t-t is eléri (hamura számolva).

A Ge kinyerése szempontjából az a helyes, ha a jelentékeny Ge-tartalmú kőszenekeket az erőművek úgy használják fel, hogy a melléktermékek (lepárlási maradék) összegyűlve hasznosíthatók legyenek. Közismert, hogy a második világháborúban a gőzhajók kéménykaparékából állítottak elő Ge-ot.

Berillium. A gazdaságos kinyerés szempontjából a szerzők — a germánium mellett — leggyakrabban a szénhamuk berilliumtartalmával foglalkoznak. V. M. GOLDSCHMIDT és C. PETERS (1933) sziléziai kőszének hamujában vizsgálta a hamutartalom, a Ge és a Be korrelációját. Alábbi adataik tanúsága szerint a hamutartalom növekedésével mind a Ge-, mind a Be-tartalom csökkent:

1,6% hamutartalomnál	0,2% Ge, 0,1–1,0% Be
2,0% hamutartalomnál	0,1–0,01% Ge, 0,1–0,01% Be
4,3% hamutartalomnál	0,05% Ge, 0,1% Be
14,1% hamutartalomnál	0,01% Ge, 0,1–0,01% Be

Hasonló megfigyeléseket tett W. A. SILBERMINZ és A. K. RUSZANOV (1936) 600 kőszénminta Be-tartalmának vizsgálata kapcsán. A minták nagy része a Donyec-medencéből származott, többi részük a Szovjetunió egyéb szénvidékei-

A minták			
lelőhelye	darabszáma	közepes hamutartalma %	Be-tartalma g/t
Donyec-medence	11	3,34	100—1000
	126	5,28	10—100
	150	6,74	6—10
Egyéb szénmedencék	4	4,3	100—1000
	27	10,9	10—100
	47	15,4	0—10

ről. Eredményeiket a 38. táblázatban foglaljuk össze. Általános az a vélemény, hogy a Ge-hoz hasonlóan a Be is főként a kőszén szerves frakciójában dúsul. Egyes hamuszegény kőszének Be-tartalma eléri, sőt meg is haladja az 1000 g/t-t (a hamura számolva).

Mivel a Be legtöbbször a Ge-mal együtt dúsul, foglalkozni lehet azzal a gondolattal, hogy egyazon kőszénhamuból mindkét ritkaelemet kinyerjék.

A hazai kőszének hamujának vizsgálata során (SZÁDECZKY-KARDOSS E. — FÖLDVÁRINÉ 1955) a nagymányoki, mázai és komlói kőszén hamujában mutatkozott a Ge és Be együttes dúsulása. Az újabb vizsgálatok is azt eredményezték, hogy a mecseki alsóliász kőszéntelepes összetételben, különösen annak É-i pikkelyében magas a Be-tartalom. Átlagértékben 430 g/t Be-tartalmat találtunk, de egyes mintákban maximálisan 6000 g/t Be-koncentráció is adódott.

Eocén barnakőszeneinkben a világszerte még mindig jóval meghaladó (30—40 g/t), de a mecseki kőszéneket meg nem közelítő Be-tartalmat találtunk. Kiemelkedik a Tatai-medence kőszénhamuinak átlagos Be-tartalma (90 g/t).

Urán. A svédországi Kolm-szénpalák radioaktivitásáról már több évtizede van tudomásunk, egyéb szenes agyagpalák U-tartalmára is sok irodalmi adat utal.

Hazai kőszéntelepeink urántartalmát 1950-től kezdve SZALAY S. és FÖLDVÁRI A. vizsgálta. Jelentősebb radioaktivitást az idősebb (liász, kréta) kőszeneink mutattak. Az összes sugárzó anyag ezekben a mintákban uránra átszámolva maximálisan 100 g/t volt.

SZALAY S. és munkatársai (1952) az uránnak a kőszénekben, ill. általában a biotitokban tapasztalt dúsulásának magyarázatát keresve megállapították, hogy a dúsulás legfőbb tényezője az uránnak humuszsavon való adszorpciója.

Az újabb irodalmi adatok összegezése nyomán úgy tűnik, hogy a szenes palák és a lignitek több U-t tartalmaznak, mint a jó minőségű kőszének.

Az uránnak hazai kőszénkekből való gazdaságos kinyerésére jelenleg még nem gondolhatunk, de távlatában sor kerülhet rá, mint ahogyan Dakota államban 100—300 g/t U-tartalmú lignitből tudomásunk szerint kinyerik az uránt. Ugyancsak távlati gazdasági érdekességű lehet egyes kőszéntelepeknek az átlagosnál nagyobb bór- és cirkóniumtartalma.

A bór kinyerése kőszénkekből, bár bennük általában jelentékeny mennyi-

szénben is előfordulnak. Említésre érdemes, hogy idős képződményekben (kambriumi palákban) is sikerült porfirin-komplexeket kimutatni.

SZALAY S. és SZILÁGYI M. (1967) laboratóriumi kísérleteket végzett annak megállapítására, hogy az U-hoz hasonlóan a V is megkötődik-e a humuszsavon. A V a természetes vizekben metavanadát-anion (VO_3)⁻ alakban van jelen és ebben az alakban migrál is. Ebben az alakban a humuszsav nem köti meg. Azonban redukáló környezetben a metavanadát-anionból vanadilcserélő képességénél fogva képes megkötni és ezáltal a V-ot jelentékenyen feldúsítani. A szerzők feltételezése szerint ez a folyamat is jelentős szerepet játszik a V szerves dúsulásában.

A vanádium mennyisége a különböző nyersolajokban különböző, sőt egyazon olajmezőn belül is ingadozó értéket mutat. Az iráni kőolajelőfordulások V-tartalma pl. megközelíti a 3%-ot. Aszfaltitokban a V koncentrációja még nagyobb, maximálisan a 40%-ot is eléri.

Hazai kőolajpernyékben is jelentős V-dúsulás mutatható ki (kb. 40% V_2O_5), mellette a Ni is feldúsul. Kinyerése kifizetődő lenne.

A nikkelt is jelentős dúsulást mutat a kőolajokban, koncentrációja általában a hamuban több ezer g/t. A kőolajok S-, V- és Ni-tartalma összefügg, a kén tartalom a V mennyiségével egyenes, a Ni mennyiségével pedig fordított arányban áll.

A nikkelen és a vanádiumon kívül a *molibdén* tekinthető még a kőolaj jellemző ritkaelemének, genetikája azonban a kőolajokban nem egyértelműen tisztázott.

S. M. KACSENKOV (1952) keresett először összefüggést a kőolajréteg kora és ritkaelem-koncentrációja között; megfigyelései szerint a kőolajok V- és Ni-tartalma a kőolaj korával növekszik, Sr-tartalma pedig csökken. A Sr változását a következő arányszámokkal jellemezte: 1:3:6:9, ha a kőolaj devon, karbon, jura időszaki, illetve harmadkori.

Későbbi vizsgálatok szerint a V—Ni-tartalom függ a kőolaj korától. Felsőperm képződményekben a V/Ni arány 4 és 7 között változik, az alsóperm és a karbon képződményekben középértéke 3.

A V- és Ni-tartalom változásai alapján a kőolaj migrációs folyamatai is nyomon követhetők. A V a nehezebb frakciókban dúsulva a kőzetben adszorbeálódik, a Ni a könnyebb frakcióban gyűlik össze és migrál.

Z. GREGOROVICZ (1959) a Kárpátok előterének kőolajtelepeiben vizsgálta a V/Ni arányát. Eredményei alapján bizonyíthatónak tartotta az előfordulások genetikai összefüggését. A V/Ni arány a vizsgált területen a 0,08 és a 0,17 értékek köré csoportosult, ritkábban 0,31-ig nőtt. Más területekről származó kőolajok V/Ni aránya azonban lényegesen eltér ezektől az értékektől, pl. a Szovjetunió egyes előfordulásain a V/Ni arány lényegesen nagyobb (kb. 1,4), sőt paleozóos képződményekben elérheti a 6-ot is.

A kőolajhamu nyomelemei közül jelenleg csak a V kinyerésére gondolhatunk. Érdemes foglalkozni a pakurák hamujával, vagy a fűtőolajjal működő üzemek pernyéjében dúsuló vanádiumtartalommal. Bitumenes kőzetekből több helyen megoldották a V kinyerését.

* * *

1960-ban a norvégiai földtani kongresszuson L. JANDA és E. SCHROLL a grafitos kőzetek geokémiai vizsgálatáról számolt be. Az addig geokémiailag

kevésbé ismert képződmények vizsgálatának érdekessége az, hogy a biolitok metamorfózisa kapcsán bekövetkező geokémiai változásokra enged következtetni. A szerzők által megvizsgált mikro- és makrografitok, továbbá grafitpalaminták száma 104 volt és a világ különböző lelőhelyeiről származtak. Megállapítást nyert, hogy a grafitos képződmények nem dúsítanak jelentős mennyiségű nyomelemet, a földkéreg-átlaghoz képest csak az As, Sb, Bi, Mo, V és B dúsul bennük jelentősebben. A szerzők néhány fontosabb megállapítása a következő:

A *bór* a metamorfózis alatt mobilizálódik, a csökkenő hamutartalommal csökken. Grafitos kőzetekben talált maximális koncentrációja egy nagyságrenddel kisebb, mint a szénhamuké.

A *germánium* mennyisége a metamorfózis alatt még erőteljesebben csökken, koncentrációja a grafitos kőzetekben legtöbbször a kimutatási határ alatt marad.

A *vanádium* a grafitos kőzetekben a magmás átlaghoz képest kb. 2–3-szorosára dúsul, koncentrációja a hamutartalommal nincs összefüggésben. A vanádiumot a grafitos kőzetek jellegzetes nyomelemének lehet tekinteni.

A *molibdén* szintén jellemző nyomeleme a grafitos képződményeknek, de koncentrációja nem éri el a szénhamukban és olajhamukban található értékeket. A grafitosodás folyamata alatt tehát a Mo egy része nyilvánvalóan mobilizálódik.

A *nikkel- és kobalttartalom* a grafitos kőzetekben csökkenő hamutartalom esetén egyöntetűen csökken. Hamuszegény grafitokban e két elem a földkéreg-átlagnak megfelelő koncentrációban jelentkezik.

Az általános megállapításokon felül a szerzők a ritkaelemek eloszlása alapján a grafitos kőzetek genetikai körülményeire is kerestek felvilágosítást. A jellemző biofil elemek jelenléte (V, B, Ni, Co, Mo) azt mutatja, hogy jogosan soroljuk a grafitos kőzeteket a szerves képződmények közé. Meg kell azonban említeni, hogy a megvizsgált minták közül a ceyloni grafit kivételt képez, mert ebben sem V, sem B nem volt kimutatható. Megállapították továbbá, hogy a metamorfózis a ritkaelem-tartalmat általában csökkenti, ennek következtében a legtöbb ritkaelem koncentrációja függ a hamutartalomtól és a kristályosodás fokától.

A grafitos kőzetek is magukon viselik az egykori kemofácies jellegeit. A limnikus eredetre visszavezethető kőzetek B-tartalma viszonylag kisebb, mint a tengermenti (paralikus) keletkezésű mintáké. A V- és Ge-tartalom alapján általában az is eldönthető, hogy a képződmény mikrografit (kőszén-eredetű) vagy makrografit-e (bitumen-eredetű)? A mikrografitok Ge-tartalma 13 minta átlagából számítva 6,2 g/t, a makrografitoké 9 minta alapján 1,9 g/t. A V-tartalom átlagértéke a mikro- és makrografitokban nem különbözik ugyan lényegesen, de kiugróan nagy értéket (3500 g/t) csak az utóbbi csoportban találtak.

Ritkafém-dúsulások egyéb szerves eredetű képződményekben

A továbbiakban főként a szerves eredetű palákról (égőpalák) és a foszfortokról kell említést tennünk. Ezekben a kőzetekben a megismert dúsító ténye-

zók együttesen fejtik ki hatásukat és sok esetben még jelentős ritkaelem-dúsulásaik genetikája sem tisztázható egyértelműen.

A szerves tényezők és a kémiai tényezők együttes hatása esetén kiemelendő szerepe van a pH- és Eh-viszonyoknak, mert a különböző pH- és Eh-tartományokban életképes mikroorganizmusok fejtik ki hatásukat. Ennek megértéséhez elegendő, ha csak a *Thiobacillus thiooxidans* és a *Desulfovibrio desulfuricans* szerepére gondolunk; működésük hatása a ritkaelem-dúsulások alakulására nyilvánvaló.

A szerves eredetű palákban a gyakorlat szempontjából legfontosabb ritkaelemek az U, V és Cu. Dúsulásuk mechanizmusa geokémiai tulajdonságaik és geokémiai ciklusaik alapján követhető.

Újabban K. H. WEDEPOHL (1971) adott összefoglalást a szenes és bitumenes palák keletkezési körülményeiről és az ezekkel összefüggő ritkaelem-dúsulásokra vonatkozó eddigi ismeretekről.

A foszforitokban is főként szerves tényezőkre vezethető vissza a ritkaelemek dúsulása. Itt a következő ritkaelemek jelentősebb dúsulásával számolhatunk: V, Cr, Mo, Ni, As, Sr és a ritka földfémek. Nincs biztos tudomásunk arról, hogy a foszforitokban milyen módon dúsulnak a ritkaelemek, de valószínű, hogy a Sr és esetleg a ritkaföldfémek a Ca-ot, az As pedig a P-t helyettesíti az apatit rácsában. A szerves tényező hatása egyébként nyilvánvaló.

A 39. táblázatban KRAUSKOPF (1955) nyomán közöljük a fekete palák és a foszforitok átlagos ritkaelem-koncentrációit.

A Dunántúli-középhegység középsőkréta rétegsorában, a glaukonitos márga- és mészkőrétegekben talált foszforitgumók ritkaelemeinek vizsgálata szerint a Sr, V, Co, Cr, B és természetesen elsősorban a F dúsult.

Említést kell tennünk a *szerves rézpalák* ritkaelem-eloszlásáról is. G. KNITZSCHKE (1961) összesítette a mansfeldi rézpala nyomelemvizsgálatára vonatkozó eddigi eredményeket és megvizsgálta 2—2 telepösszlet átlagos nyomelemeloszlását.

39. táblázat

Elem	Foszforitok		Fekete palák	
	átlageloszlás g/t	dúsulási tényező	átlageloszlás g/t	dúsulási tényező
Ag	5	50	5	50—500
As	1500	300	75—225	15—45
Be	2	1	1	0,5
Co	100—500	4—20	5—50	0,2—2
Cr	200—3000	1—15	10—500	0,05—2,5
Cu	200—8000	3—115	20—300	0,3—4
Ga	3—30	0,2—2	70	5
Ge	—	—	7	1
Li	—	—	17	0,3
Mo	50—1500	50—1500	10—300	10—300
Ni	1000—45 000	12—560	20—300	0,2—4
Rb	—	—	450	1,5
Ritka- földfémek	2000	13	25—100	0,2—0,7
Sr	500—1000	1,7—3,3	25—400	0,1—1,3
V	500—25 000	3—167	50—2000	0,3—13
Zr	50—500	0,2—2	—	—

Elem	Átlagértékek g/t-ban	
	1–3. sz. telep	4–5. sz. telep
Co	140–150	80–90
Ni	90–100	90–100
Ge	9–10	10–11
Se	140–150	40–50
Re	80–90	60–70
V	1450–1460	260–270
Mo	420–430	210–220

A régebbi vizsgálati eredmények összesítését az alábbiakban mutatjuk be KNITZSCHKE nyomán (adatok g/t-ban):

Au	1–10	As	1–10
Cd	10–1000	Ge	5–20
Y	<1	Sb	10–500
Sn	1–10	Bi	10–100
V	10–1000	Cr	10–100
Co	10–100	Mo	10–100
Ni	10–100	W	10–100
Rh	0,1–1,0	Zr	1–10
Pt	0,1–1,0	Se	50
Pd	0,1–1,0	Re	1–2

Az újabb vizsgálati adatokat a 40. táblázat mutatja.

A ritkaelemek eloszlásának szabályszerűségeire vonatkozóan ez ideig kiértékelő értelmezést nem sikerült adni. A ritkaelem-eloszlás és a réztartalom változása, valamint a szerves anyag mennyisége között azonban korrelációt találtak. Megfigyelték, hogy nagy Co- és Se-tartalom a jelentős Cu-tartalmú mintákban található, a Ni viszont rézszegényebb mintákban dúsul. A régebbi megállapításokkal ellentétben tehát csak a Co korrelál a Cu-mal, a Ni inkább fordított összefüggést mutat vele. A Ge-, Re- és V-tartalom nem áll összefüggésben a Cu-tartalommal, úgy tűnik azonban, hogy a Mo követi a réztartalmat. A C-tartalommal a következő nyomelemek mutatnak összefüggést: határozott és egyértelmű változást mutat a Co, Se és V, kevésbé határozottat a Mo. A Ni-tartalom a Co-tartalommal fordított korrelációban van. A Ge- és Re-, valamint a C-tartalom összefüggését nem sikerült megállapítani, inkább valószínűsíthető, hogy a Ge mennyisége a Pb- és Zn-tartalommal függ össze.

Ezek az összefüggések a ritkaelem-dúsulások genetikájára vonatkozó következtetéseket tennének lehetővé; valószínű azonban, hogy a vizsgálati adatok mennyiségét a szerzők sem találták elegendőnek ahhoz, hogy e következtetéseket valóban meg is tegyék.

f) Üledékes képződmények ritkaelem-prospekciójának általános irányelvei

A ritkaelemek prospekciójára a legfontosabb irányelveket már megismertük. Az elemek dúsulását valamely képződményben elméleti ismeretek és analóg kifejlődési előfordulások alapján valószínűsíthetjük. Biztos adatokat azonban csak a reményteljes terület alapos geokémiai vizsgálata nyújthat.

KRAUSKOPF (1955) a periódusos rendszer oszlopai szerint elemcsoporton-

ként állította össze azokat az üledékes képződményeket, melyek reményteljesek és részletes vizsgálatra érdemesek lehetnek. Lényegében mindaz, amit összegezett, az eddigiekből már nyilvánvaló, összefoglalása azonban elősegíti az eddig elmondottak áttekinthetőségét, ezért röviden ismertetjük megállapításait, kiegészítve az újabb megismerésekkel, részben saját adatainkkal.

A *ritka alkálifémek*, a Li, Rb és Cs üledékes képződményekben általában nem mutatnak számottevő dúsulást. Ennek fő oka oldékonyságuk és az ezzel kapcsolatos mobilitásuk. Egyetlen dúsító folyamat, melynek kapcsán ipari koncentrációt is elérhetnek, az agyagokon való adszorpciójuk. Így dúsul a Li kaolinitekben és Mg-tartalmú montmorillonit változatokban.

Jelentős mennyiségben tartalmazhatnak azonban ritka alkálifémeket a hévforrások és a különböző eredetű evaporitok. Kinyerésük részben ezekből történik.

A periódusos rendszer II. oszlopában levő Be és az alkáliföldfémek üledékes kőzetekben való dúsulását a következőképpen jellemezhetjük: a Be a szénhamukban, egyes bauxitokban dúsul és néha számottevő mennyiséget ér el tufitokban is. Az alkáliföldfémek — az alkálifémekhez hasonlóan — az evaporitokban dúsulnak.

A B szintén az evaporitokban dúsul. A III. oszlopba tartozó többi ritkaelem: a Sc, Y és a ritkaföldfémek főként a torlatos telepek monacitjában dúsulnak. Ritkaföldfémek szempontjából a foszforitok is számításba jönnek, a Sc pedig vas-hidroxidos üledékekben is előfordulhat.

A IV. oszlopban levő Zr és Hf a torlatos nehézasványtelepek cirkonjában keresendő. A Zr szempontjából alárendeltebb mértékben a kőszenek hamuja is számításba jöhet.

Az V. oszlop elemei közül a V, Nb és Ta üledékes dúsulásait a következőképpen foglalhatjuk össze: a V jelentős nyomeleme a kőolajoknak, bitumeneknek, bitumenes üledékeknek, fekete paláknak (általában a szaproeliteknek). A Nb és a Ta főként torlatos telepekben kereshető, a Nb emellett egyes bauxit-típusokban is említésre érdemes mennyiségben található.

A VI. oszlopban helyet foglaló Cr, W és Mo az üledékes fázisban az alábbiak szerint dúsul: a Cr kromitok alakjában torlatos telepekben található; emellett előfordul ugyan vegyi üledékekben is, de ez hasznosítás szempontjából nem jelentős. Ugyancsak nincs gazdasági jelentősége a kőszénhamukban és a fekete palákban való előfordulásának. A Mo — a V-hoz hasonlóan — a szaproelitekben dúsul. Néha mangános üledékekben is jelentősebb koncentrációt mutat. A W üledékes kőzetekben általában nem dúsul jelentősen; csupán a közvetlen magmás eredetre visszavezethető eluviális telepekben számottevő a W és Mo szerepe.

A VII. oszlopban levő Re eddigi ismereteink szerint üledékes kőzetekből nem nyerhető ki.

A IX. és X. oszlop ritkaelemei közül a Co és Ni sokfajta üledékben dúsul: a Co mangános üledékekben, a Ni kőolajokban és aszfaltos kőzetekben. Dúsulnak továbbá vas-oxidos üledékekben is. Az ugyanezen csoportban helyet foglaló platinafémek csak torlatos telepekben fordulnak elő (termésvém alakban).

A Cu, Ag, Au csoport tagjai közül különösen a Cu-nak van jelentős szerepe az üledékes képződményekben. Egyrészt agyagos üledékekben adszorbeálódik, másrészt szerves folyamatok hatására dúsul fekete palákban, homokkövekben; itt számottevő koncentrációt érhet el. A réztartalmú szerves üledékek gyakran érdemesek gazdaságos kinyerésre. Az Ag üledékes előfordulása kevésbé jelen-

tós, bár szerves anyagot tartalmazó homokkövekben, fekete palákban és foszforitokban néha dúsul. Az arany zömmel csak a torlatos telepekben fordul elő.

A Zn, Cd és Hg üledékes dúsulásainak nincs különösebb jelentősége. A Zn ugyan a Cu-hoz hasonlóan dúsul a szerves üledékekben, fekete palákban, de ennek csak geokémiai érdekessége van.

A Ga, In, Tl csoport tagjai közül üledékes kőzetekben csupán a Ga dúsul jelentősebben. A Ga dúsulása bauxitokban közismert és kinyerése is megoldott. Dúsul még kőszénhamukban is. Egyes agyagfajtákban az Al helyettesítőjeként fordul elő.

Általánosan ismeretes a Ge gazdasági szempontból is említésre érdemes dúsulása a kőszénhamukban, egyéb üledékekben alárendelt szerepű. A Sn (kassziterit alakban) a torlatos telepekben található meg.

Az As, Sb és Bi csoport tagjai közül az As szerves üledékekben, különösen kőolajhamukban és bitumenekben dúsul, azonkívül vas-hidroxidos üledékekben is felszaporodhat adszorpció révén. Az Sb és Bi csak a kőszénhamuban dúsul, de nem számottevő mennyiségben.

A Se és Te üledékes dúsulásai: a Se néhány területen törmelékes üledékekben összegyűlik, bár eredete általában vulkáni tevékenységgel hozható kapcsolatba. A Colorado Plato telepeiben is előfordul és láthatólag a V-mal áll korrelációban. A Te üledékes előfordulásáról nincs adatunk.

Mindezek összegezeként megállapíthatjuk, hogy a ritkafém-kutatás szempontjából a következő üledékes képződmények a legreményteljesebbek:

1. szerves anyagot tartalmazó üledékek általában, de különösen a:
 - kőszénhamuk (Ge, Be, Zr stb.),
 - bitumenes kőzetek (V, Ni, Cu stb.),
 - fekete palák (V, Cu, U stb.),
 - foszforitok (U, V, Sr, ritkaföldfémek),
2. hidroxidos, oxidos üledékek:
 - bauxit (Ga, Be, Zr, V, Nb stb.),
 - vas-oxidos üledékek (As, Cr, V stb.),
 - mangános üledékek (Co, Ni, Mo stb.),
 - agyagok (Be, Li stb.),
 - lateritek (Ni, Cr, V stb.),
3. torlatos telepek:
 - Zr, ritkaföldfémek, Hf, Nb, Ta, Au, Sn, W, platinafémek,
4. evaporitok:
 - B, Li, rika alkáliák stb.

IDÉZETT ÉS FELHASZNÁLT IRODALOM

ÁLTALÁNOS GEOKÉMIAI IRODALOM

- ADAMS, J. A. S.—WEAVER, C. E. 1958: Thorium to uranium ratios as indicators of sedimentary processes: Example of concept of geochemical facies. — *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 42. pp. 387—430.
- AHRENS, L. H. 1949: Measuring geologic time by the strontium method. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 60. pp. 217—266.
- AHRENS, L. H. 1952: The use of ionisation potentials. Part I. Ionic radii of the elements. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2. 3. pp. 155—169.
- AHRENS, L. H. 1953: The use of ionisation potentials. II. Anion affinity and geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3. 1. pp. 1—30.
- AHRENS, L. H. 1954: The lognormal distribution of the elements. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5. 2. pp. 49—73.
- AHRENS, L. H. 1957: Lognormal type distribution. III. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11. pp. 205—212.
- AHRENS, L. H. 1963: Lognormal type distribution in igneous rocks. IV, V. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. pp. 333—343., 877—890.
- AMIRKHANOV, SH. KH.—ISMATULLAEV, KH. K. 1962: Coupling of V, Ni and Cr with organic carbon in Lower Cretaceous sedimentations of West Uzbekistan. (oroszul) — *Dokl. Uzb. USSR*, 19. 5. p. 36. (Ref.: Chem. Abstr. 1962. 16207 f.)
- AMSTUTZ, G. C. 1959: Syngene and Epigene in Petrographie und Lagerstättenkunde. — *Schweiz. Min. u. Petr. Mitt.* 39. pp. 1—84.
- AUBREY, K. V. 1956: Frequency-distribution of elements in igneous rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9. 1/2. pp. 83—90.
- BAKER, I. 1962: Detrital heavy minerals in natural accumulates with special reference to Australian occurrences. — *The Australasian Inst. of Mining and Metallurgy*, Melbourne, Monograph. Ser. 1. 12.
- BAKHMUTOV, L. A. 1958: A Co, Ni, Cu eloszlása a kőzetek hidrotermás átalakulásánál a Pyshminsk-Kljuchevsk telérekben. (oroszul) — *Geokhimiya*, 1. pp. 60—69.
- BARNES, D. F. 1958: Infrared luminescence of minerals. — *Geol. Surv. Wash.* 1052—C. pp. 66—156.
- BARTH, F. W. 1961: Abundance of the elements, areal averages and geochemical cycles. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23. pp. 1—8.
- BEUS, A. A.—SITNIN, A. A. 1968: Geochemical specialization of magmatic complexes as criteria for the exploration of hidden deposits. — *Intern. Geol. Congress, Report of the twenty-third Session Czechoslovakia. Sect. 6.* pp. 101—106.
- BORCHERT, H. 1953: Die häufigsten Elemente im Durchschnitt der Eruptivgesteine. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4. pp. 157—178.
- BORCHERT, H.—KREJCI-GRAF, K. 1959: Spurenmoleküle in Sedimenten und ihren Derivaten. — *Bergbauwiss.* 6. pp. 205—215.
- BRADACS, L. K.—ERNST, W. 1956: Geochemische Korrelationen im Steinkohlenbergbau. — *Naturwiss.* 43. p. 33.
- BRADBURY, J. C. 1962: Trace elements, rare earths and chemical composition of Southern Illinois igneous rocks. — *Illinois State Geol. Surv. Circ.* 330.
- BREGER, I. A. 1958: Design of simple punched card systems with reference to geochemical problems. — *Econ. Geol.* 53. 3. pp. 325—338.
- BREGER, I. A.—SCHOPF, J. M. 1955: Germanium and uranium in coalified wood from upper Devonian black shale. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7. pp. 287—293.
- BURKSEV, E. S.—MITSKEVITS, B. F. 1960: Geokémiai módszerek ritka elemek felkutatására. (oroszul) — *Dopovidi Akad. Nauk Ukr.* (Ref.: Chem. Abstr. 55. 6. 5250 f.)
- BUTLER, J. R. 1953—1954: The geochemistry and mineralogy of rock weathering. 1. The Lizard area, Cornwall. 2. The Nordmarka area, Oslo. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1. 4. pp. 157—178; 2. pp. 268—281.
- BUTLER, J. R. 1964: Concentration trends and frequency distribution patterns for elements in igneous rock types. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. 12. pp. 2013—2024.

- BYBOCHKIN, A. M. 1960: Éléments rares dans les minerais de métaux non ferreux et méthode d'évaluation de leurs réserves. — *Prosp. et Protection du Sous-sol*, 9. pp. 1–6.
- CHAYES, F. 1954: The lognormal distribution of the elements; a discussion. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6. 5/6. pp. 119–120.
- CHIDESTER, A. H. 1962: Petrology and geochemistry of selected talc-bearing ultramafic rocks and adjacent country rocks in North-Central Vermont. — *Geol. Surv. Prof. Paper*, 345.
- CISSARZ, A. 1929: Die Metallverteilung in einem Profil des Mansfelder Kupferschiefers. — *Cbl. Min. Abt. A*. pp. 425–427.
- CSALAGOVITS I.—VÍGNÉ FEJES M. 1969: A Mecsek hegység alsóliász kőszénösszlete: Geokémia (A meddőközetek és a kőszén nyomelemei). — *Földt. Int. Évk.* 51. 2. pp. 517–589.
- DAVIDENKO, J. V. 1962: Caractères utilisables pour les recherches de pegmatites à cristal de roche. — *Prosp. et Protection du Sous-sol*, 12.
- DAVIDSON, D. F.—LAKIN, H. W. 1961: Metal content of some black shales of the Western United States. — *Geol. Surv. Prof. Paper*, 424. c.
- DEGENS, E. T. 1958: Geochemische Untersuchungen zur Faziesbestimmung im Ruhrkarbon. — *Glückauf*, 94. 513. ff.
- DEGENS, E. T.—KEITH, M. L. 1959: Geochemical indicators of marine and freshwater sediments. — *Researches in geochemistry*, New York, pp. 38–61.
- DEGENS, E. T.—WILLIAMS, E. G.—KEITH, M. L. 1957–1958: Environmental studies of carboniferous sediments. — *Bull. Assoc. Petrol. Geol.* 41. 11. pp. 2427–2455; 42. 5. pp. 981–997.
- DE VORE, G. W. 1955: The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. — *Journ. of Geology*, 63. 2. pp. 159–190.
- McDOUGALL, D. J. 1964: A review of thermoluminescence as applied to mineral exploration and rock mechanics. — *Can. Min. Journ. Toronto*, 85. 3. pp. 50–54.
- ENGELHARDT, W. v. 1939: Über die Schwermineralsande der Ostseeküste zwischen Warnemünde und Darsser Ort und ihre Bildung durch die Brandung. — *Zeitschr. f. Angew. Min.* 1. pp. 30–59.
- ENGELHARDT, W. v. 1940: Die Unterscheidung wasser- und windsortierter Sande auf Grund der Korngrößenverteilung ihrer leichten und schweren Gemengteile. — *Chemie d. Erde*, 12. pp. 451–465.
- FAIRBAIRN, H. W.—AHRENS, L. H.—GORFINKLE, G. 1953: Minor element content of Ontario diabase. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3. pp. 34–46.
- FAUST, G. T. 1963: Minor elements in serpentine. Additional data. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. pp. 665–668.
- FAUST, G. T.—MURATA, K. J.—FAHEY, J. J. 1956: Relation of minor element content of serpentines to their geological origin. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10. pp. 316–320.
- FLANAGAN, F. J. 1957: Semi-quantitative spectrographic analysis and rank correlation in geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. pp. 315–322.
- FLEISCHER, M. 1953: Recent estimates of the abundances of the elements in the Earth's crust. — *U. S. Geol. Survey Circ.* 285.
- FLEISCHER, M. 1955: Minor elements in some sulfide minerals. — *Econ. Geol.* 50th Anniv. II. pp. 970–1024.
- FLEISCHER, M.—CHAO, E. C. T. 1960: Some problems in the estimation of abundances of elements in the Earth's crust. — *Intern. Geol. Congr. Norden, Abstracts*.
- FLEISCHER, M.—STEVENS, R. E.—NILES, W. W. 1960: Second report on a cooperative investigation of two silicate rocks. — *Geol. Surv. Bull.* 1113.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1970: Összefoglaló értékelő jelentés a területi ritkalemekutatás tájékoztató jellegű kutatási fázisának eredményeiről. — *Földt. Intézet Kiadványa*.
- FÖLDVÁRI—VOGL, M. — BÖJTÖS—VARRÓK, K. 1968: Vergleichende geochemische Untersuchungen an Graniten aus Ungarn. — *Acta Geol. Ac. Sci. Hung.* 12. 1–4. pp. 99–115.
- FYFE, W. S. 1951: Isomorphism and bond type. — *Amer. Min.* 36. pp. 538–542.

- GANEV, I. G.—SECHINA, N. P. 1962: Geochemical characteristics of albitised granites. — *Geochemistry* 2. (a *Geokhimiya* fordítása).
- GINSZBURG, A. I. 1960a: Principles of geochemical prospecting. — Pergamon Press, London.
- GINSZBURG, A. I. 1960b: Specific geochemical features of the pegmatitic process. — 21st Intern. Geol. Congr. Report, Part XVII. pp. 111—121.
- GORDON, M. JR.—MURATA, K. J. 1952: Minor elements in Arkansas bauxite. — *Econ. Geol.* 47. pp. 169—179.
- GRASSELLY, GY. 1959: The role and significance of the complex anionic potentials in the geochemistry. — *Acta Miner. Petr. Szeged.* 12. pp. 3—29.
- GRASSELLY, GY. 1960: An attempt to characterise the stability relations of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. — *Neues Jahrb. f. Mineral. Abh.* 94. pp. 1075—1092.
- GRIM, R. E. 1953: Clay mineralogy. — New York.
- HABERLANDT, H. 1952: Die systematische Grundlage und die Fortschritte in der Erforschung der Spurenelemente als geochemische Leitelemente in Mineralien und Erzen. — *Fortschr. d. Min.* 31. pp. 76—89.
- HABERLANDT, H.—SCHIENER, A. 1951: Die Mineral- und Elementvergesellschaftung d. Zentralgneisgebietes v. Badgastein (Hohe Tauern). — *Tschermaks Min. und Petr. Mitteilungen, Dritte Folge*, 2. 3. pp. 292—354.
- HABERLANDT, H.—SCHROLL, E. 1954: Über den Wert oder Unwert der Spurenelementanalyse für die Lagerstättenforschung, Minerogenese und Petrogenese. — *Tschermaks Min. und Petr. Mitteilungen*, 5. 1—2. pp. 110—128.
- HAHN-WEINHEIMER, P. 1959: Geochemische Untersuchungen an den ultrabasischen und basischen Gesteinen der Münchberger Gneismasse (Fichtelgebirge). — *Neues Jb. Min. Abh.* 92. pp. 203—278.
- HAHN-WEINHEIMER, P.—ACKERMANN, H. 1961: Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse am Malsburger Granitpluton (Südschwarzwald). — *Fortschr. d. Miner. Stuttgart*, 39. 2. p. 344.
- HAHN-WEINHEIMER, P.—LUECKE, W. 1963: Chemismus und Spurengehalte von eklogitischen Gesteinen und deren Granatphasen. — *Neues Jb. f. Mineral. Monatsh.* 9/10. pp. 272—278.
- HAHN-WEINHEIMER, P.—ROST, F. 1961: Akzessorische Mineralien und Elemente im Serpentin von Leupoldsgrün (Münchberger Gneismasse). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21. 3—4. pp. 165—181.
- HATTORI, H.—NOSAWA, T.—SAITO, M. 1960: On chemical composition of granitic rocks of Japan. — Intern. Geol. Congr. Report of the 21st Session, XIV. pp. 40—46.
- HAWKES, H. E. 1957: Principles of geochemical prospecting. — *Geol. Surv. Bull.* 1000. F. Washington.
- HAWKES, H. E.—BLOOM, H. 1956: Heavy metals in stream sediments used as exploration guides. — *Min. Eng.* 8. 11. pp. 1121—1127.
- HAWKINS, D. B.—RUSTOM ROY 1963: Distribution of trace elements between clays and zeolites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 7. pp. 785—795.
- HERRMANN, A. G. 1958: Geochemische Untersuchungen an Kalisalzlagerstätten im Südharz. — *Freiberger Forschungshefte*, C. 42. pp. 1—112.
- HERZ, N. 1960: Minor element abundance in a part of the Brazilian shield. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21. pp. 81—98.
- HIGAZY, R. 1952: Behaviour of the trace elements in a front of metasomatic-metamorphism in the Dalradian of Co. Donegal. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2. 3. pp. 170—184.
- HIGAZY, R. 1953: Observations on the distribution of trace elements in the perthitic pegmatites of the Black Hills, S. Dakota. — *Amer. Mineral.* 38. pp. 172—190.
- HIGAZY, R. A. 1954: Trace elements of volcanic ultrabasic potassic rocks of South-western Uganda and adjoining part of the Belgian Congo. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 65. 1. pp. 39—70.

- HIRST, D. M. 1962: The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. I. II. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 309—334 és 1147—1187.
- HOLLAND, H. D.—KULP, J. L. 1949: The distribution of accessory elements in pegmatites. I. Theory. — *Amer. Mineral.* 34. pp. 35—60.
- INGERSON, EARL. 1962: The geochemistry of sedimentary carbonate rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 815—847.
- McINTIRE, W. L. 1963: Trace element partition coefficients — a review of theory and applications to geology. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 12. pp. 1209—1264.
- JAMOND, C.—LAPADU-HARUES, P. 1960: Étude de quelques oligoéléments dans la série liasique du Mont-d'Or lyonnais (Rhodé). — *Bull. Soc. Géol. Fr. Paris*, 11. 7. pp. 939—941.
- JANDA, J.—SCHROLL, E. 1960: Geochemische Untersuchungen an Graphitgesteinen. — *Int. Geol. Congr. Report of the 21st Session, I.* pp. 40—53.
- JEDWAB, J. 1955: Les oligoéléments dans la recherche des pegmatites minéralisées. — *Annal. de la Soc. Géol. Belg.* 78. pp. 71—80.
- JEDWAB, J. 1956: Distribution primaire de Li, Be, Sn dans les minéraux communs des granites, applications à la prospection géochimique. — *Congr. Geol. Intern.* 20. Session Mexico, I. pp. 41—45.
- JEDWAB, J. 1957: Verteilung einiger Spurenelemente in Graniten. Anwendung zur geochemischen Prospection. — *Freib. Forschungsh.* 4. C. 31. pp. 7—10.
- JIZBA, Z. V. 1959: Frequency distribution of elements in rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16. pp. 79—82.
- KACSENKOV, S. M. 1952: A kémiai elemek kőolaj- és kőszénbeli dúsulásának néhány törvényszerűségéről. (oroszul) — *Dokl. Akad. Nauk*, 86. pp. 805—808.
- KACSENKOV, S. M. 1960: A kémiai elemek eloszlása agyagásványokban. (oroszul) — *Dokl. Akad. Nauk*, 134. pp. 680—683.
- KEE, NG SIEW—BLOOMFIELD, C. 1961: The solution of some minor element oxides by decomposing plant materials. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 24. pp. 206—225.
- KEITH, M. L.—DEGENS, E. T. 1958: Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments. — *Researches in Geochemistry*, New York, pp. 38—61.
- KIMURA, K.—SHIMA, M. 1954: Geochemical prospecting for ore deposits. — *J. Sci. Res. Inst.* 48. pp. 49—58.
- KNITZSCHKE, G. 1961: Vererzung, Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschiefers in der Sängershäuser und Mansfelder Mulde. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 7. 7. pp. 349—356.
- KOCH, S.—GRASSELLY, GY. 1952: The minerals of the sulphide ore deposits of Nagy-börzsöny. — *Acta Min. Petr. Univ. Szeged.*
- KOCZY, F. F. 1951: Factors determining the element concentration in sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1. 2. pp. 73—85.
- KORZINSZKI, D. S. 1950: Phase rule and geochemical mobility of elements. — 18. Intern. Geol. Congr. Great Britain Report, 2. pp. 50—65.
- KRAFT, M. 1962: Ein Beitrag zum Nachweis primärer Dispersionshöfe. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 8. p. 12.
- KRAUSKOPF, K. B. 1955: Sedimentary deposits of rare metals. — *Econ. Geol.* 50th Anniv. pp. 411—463.
- KRAUSKOPF, K. B. 1956: Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9. 1. pp. 1—33.
- KRAUSKOPF, K. B. 1957: Separation of manganese from iron in sedimentary process. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. pp. 61—84.
- KRAUSKOPF, K. B. 1971: The source of ore metals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35. 7. pp. 643—660.
- KUZIN, M. F. 1959: Essai d'application de la méthode biogéochimique pour la recherche des gisements de métaux rares. — *Prosp. et Protection du Sous-sol*, 11. pp. 13—17.
- McLAUGHLIN, R. J. W. 1955: Geochemical changes due to weathering under varying climatic conditions. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8. pp. 109—130.

- LEUTWEIN, F. 1952: Das Vorkommen von Spurenmetallen in organogenen Sedimenten. — *Acta Geol. Ac. Sci. Hung.* 1. 1–4. pp. 143–157.
- LEUTWEIN, F.—RÖSLER, H. J. 1956: Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. — *Freiberger Forschungsh. C.* 19. pp. 1–196.
- LIEBENBERG, C. J. 1960–1961: The trace elements of the Bushveld igneous complex. I. II. — *Pub. Univ. Pretoria*, 12. pp. 1–69; 13. pp. 1–75.
- LITCHFIELD, J. T.—WILCOXON, F. 1955: The rank correlation method. — *Analyt. Chem.* 27. pp. 299–300.
- LJAKOVICS, V. V. 1962: Ritka fémek a granitoidok ásványtásulásaiban. (oroszul) — *Geokhimiya*, 1. pp. 37–52.
- LOMBARD, J. 1957: Les éléments en trace en pétrogenèse et en métallogenèse. (tanulmány) — *Chronique des Min. d'O. M.* 248.
- LOMBARD, J. 1958: Raison et principes fondamentaux de l'application des méthodes statistiques à quelques problèmes géologiques. — *Chronique des Min. d'O. M.* 262. pp. 103–111.
- LUDWIG, G.—VOLBRECHT, K. 1957: Die allgemeinen Bildungsbedingungen litoraler Schwermineralkonzentrate und ihre Bedeutung für die Auffindung sedimentärer Lagerstätten. — *Geologie*, 6. 3. pp. 233–277.
- MACHAIRAS, G. 1963: Les pegmatites de la Guyane Française. — *Chronique des Min. d'O. M.* 322. pp. 265–275.
- MACKENZIE, R. C. 1963: Retention of exchangeable ions by montmorillonite. — *Intern. Clay Conference*. Pergamon Press.
- MAGAKJAN, I. G. 1959: Fundortbedingungen und industrielle Verwendung von Spurenelementen. (fordítás oroszról) — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 5. 4. pp. 160–164; 5. pp. 210–216.
- MILLER, R. L.—GODBERG, E. D. 1955: The normal distribution in geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8. 1/2. pp. 53–62.
- MILLMANN, A. P. 1957: Biogeochemical investigations in areas of copper-tin mineralization in Southwest England. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. pp. 85–93.
- MOENKE, H. 1960: Spurenelemente in variskischen und praeariskischen deutschen Graniten. — *Chemie d. Erde*, 20. pp. 227–301.
- NEUMANN, H.—MEAD, J.—VITALIANO, C. J. 1954: Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6. pp. 90–99.
- NEWMAN, W. L. 1962: Distribution of elements in sedimentary rocks of the Colorado Plateau. — *Geol. Surv. Bull.* 1107-F.
- NICHOLLS, G. D.—LORING, D. H. 1962: The geochemistry of some British carboniferous sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 181–224.
- NICKEL, E. H. 1956: The distribution of iron, manganese, nickel and cobalt between co-existing pyrite and biotite in wallrock alteration. — *Amer. Mineral.* 39. 5/6. pp. 494–503.
- NOCKOLDS, S. R. 1954: Average chemical composition of some igneous rocks. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 65. pp. 1007–1032.
- NOCKOLDS, S. R.—ALLEN, R. 1953. 1954. 1956: Geochemistry of some igneous rock series. I. II. III. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4. pp. 105–142; 5. pp. 245–285; 9. pp. 34–77.
- NOCKOLDS, S. R.—MITCHELL, R. L. 1948: The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks. — *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 61. p. 11.
- NYUPPENEN, T. I. 1966: A method for estimating potential nickel content in ultramafic massifs. — *Geochim. Intern.* 3. 4. pp. 84–88.
- OELSNER, O. 1958: Die erzgebirgischen Granite, ihre Vererzung und die Stellung der Bi-Co-Ni-Formation innerhalb dieser Vererzung. — *Geologie*, 7. pp. 682–701.
- OELSNER, O. 1961: Atlas der wichtigsten Mineralparagenesen im mikroskopischen Bild. — *Bergakademie Freiberg kiadványa*.
- OERTEL, A. C. 1969: Frequency distribution of element concentration. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33. 7. pp. 833–839.

- OSTROM, M. E. 1957: Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones. — Illinois State Geol. Surv. Circ. 243.
- OTTE, M. U. 1953: Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. — Chemie d. Erde, 16. p. 239.
- OVERSTREET, W. C.—THÉOBALD, P. K. JR.—WHITLOW, J. W.—STONE, J. 1956: Heavy-mineral prospecting. — Geol. Surv. Washington, Prof. Paper, 300. pp. 647—650.
- PETRASCHECK, W. E. 1961: Lagerstättenlehre. — 2. kiadás, Springer, Wien.
- PETTIJOHN, F. J. 1963: Chemical composition of sandstones excluding carbonate and volcanic sands. — Geol. Surv. Prof. Paper, 440-S, p. 21.
- PINSON, W. H.—AHRENS, L. H.—FRANCK, M. L. 1953: The abundances of Li, Sc, Sr, Ba und Zr in chondrites and ultrabasic rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 4. pp. 251—260.
- POLDERWAART, A. 1955: Chemistry of the Earth's crust. — Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 62. pp. 119—144.
- POTTER, P. E.—SHIMP, N. F.—WITTERS, J. 1963: Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 27. 6. pp. 669—694.
- RAGUIN, E. 1961: Géologie des gîtes minéraux. — 3. kiadás. Masson, Paris.
- RAMBERG, H. 1952: Chemical bonds and distribution of cations and silicates. — J. Geol. 60. pp. 331—355.
- RANKAMA, K.—SAHAMA, TH. G. 1950: Geochemistry. — Chicago.
- REH, H.—RÖSLER, H. J. 1957: Geochemische Eigenschaften der für die neuzeitliche Technik wichtigen, weniger häufigen Metalle. — Neue Hütte, 2. 9. pp. 557—558.
- LE RICHE, H. H. 1959: The distribution of certain trace elements in the Lower Lias of Southern-England. — Geochim. Cosmochim. Acta, 16. 1/3. pp. 101—122.
- RINGWOOD, A. E. 1955: The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. I. II. — Geochim. Cosmochim. Acta, 7. pp. 189—202, 242—254.
- RÖSLER, H. 1961: Möglichkeiten und Perspektiven geochemischer Erkundungsarbeiten in Mitteleuropa. — Ber. Geol. Ges. DDR. 6. pp. 400—407.
- SANDELL, E. B.—GOLDICH, S. S. 1943: The rarer metallic constituents of some American igneous rocks. — J. Geol. 51. pp. 99—115, 167—189.
- SARCIA, J. 1963: Étude bibliographique de la répartition de certains éléments. — Chronique des Min. d'O. M. 316. pp. 35—36.
- SAUKOV, A. A. 1960: Migration of chemical elements as a theoretical basis of geochemical search methods. — Intern. Geol. Congress. Report of the 21st Session Norden. II. pp. 28—37.
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1949: Das Vorkommen von Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Nickel und einigen anderen Spurenmetallen in deutschen Sedimentgesteinen. — Neues Jahrb. f. Min. Abt. A. pp. 1—3.
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1961: Die Erzlagerstätten der Erde. II. Die Pegmatite. — Stuttgart.
- SCHOLZ, A. 1950: Neues Tatsachenmaterial und kritische Bemerkungen über die Rolle einiger der sogenannten leichtflüchtigen Stoffe in pegmatitischen Restmagmen. — Fortschr. d. Min. 27. p. 56.
- SCHREITER, W. 1960: Seltene Metalle. — Leipzig.
- SCHROLL, E. 1953: Über Minerale und Spurenelemente, Vererzung und Entstehung der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth, Österreich. — Mitt. Öster. Mineral. Ges. 2. p. 1.
- SCHROLL, E. 1954: Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpinen Blei-Zink Erze. I. — Mitt. Öster. Mineral. Ges. 3. p. 83.
- SCHROLL, E. 1961: Seltene Elemente in biogenen Sedimenten. — Mitt. Öster. Mineral. Ges. 7. pp. 488—490.
- SCHTSCHERBA, G. N. 1961: Einige Probleme beim Aufsuchen verborgener Lagerstätten seltener Metalle. — Zeitschr. f. Angew. Geol. 7. 5. pp. 227—228.
- SCHULZ, H. 1961: Die Bildungstiefe granitischer Pegmatite. — Zeitschr. f. Angew. Geol. 7. 6. pp. 307—309.

- SEN, N.—NOCKOLDS, S. R.—ALLEN, R. 1959: Trace elements in minerals from rocks of the Californian batholith. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16. 1/3. pp. 58—70.
- SHAW, D. M. 1953: The camouflage principles and trace elements distribution in magmatic minerals. — *J. Geol.* 61. pp. 142—151.
- SHAW, D. M. 1954: Geochemistry of pelitic rocks. I. II. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 65. pp. 1151—1166, 1167—1182.
- SHAW, D. M. 1961: Element distribution laws in geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23. 1/2. pp. 116—134.
- SHAW, D. M.—BANKIER, J. D. 1954: Statistical methods applied to geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4. pp. 11—123.
- SHAW, W. H. R. 1960: Studies in biogeochemistry. I. II. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19. pp. 196—215.
- SHERGINA, JU. P.—KAMINSKAYA, A. B. 1965: On the possibility of utilizing natural variations in the isotopic composition of boron in geochemical prospecting. — *Geochemistry Intern.* 2. 1. pp. 38—41.
- SLICHTER, L. B. 1960: The need of a new philosophy of prospecting. — *Min. Eng.* 12. 6. pp. 570—576.
- STARKE, R.—REUTZSCH, J. 1959: Geochemische Untersuchungen einiger Freiburger Gangformationen. — *Geologie*, 8. pp. 395—409.
- STSCHERBINA, V. V. 1960: Die Verteilungseigenarten einiger seltener Elemente in Mineralien einer gemeinsamen Paragenese. — *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.* 94. pp. 1093—1100.
- SZALAY S. 1952: Hazai kőszenek radiológiai vizsgálata. — *MTA Műszaki Tud. Oszt. Közl.* 5. 3. pp. 167—185.
- SZALAY S. 1963: A humuszsavak szerepe az uránium geokémiájában és lehetséges szerepük más kationok geokémiájában. — *MTA III. Oszt. Közl.* 13. 3.
- SZALAY S.—FÖLDVÁRI A. 1951: Kőzetek radiológiai vizsgálata. — *MTA Mat. Term. Tud. Oszt. Közl.* I. 60.
- SZÁDECZKY-KARDOSS E. 1952: Szénkőzettan. — Budapest.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1953—1954: Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. II. III. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 2. pp. 135—145, pp. 145—167, pp. 269—284.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1954: Vorläufiges über Anionpotentiale und Verbindungspotentiale. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 2. pp. 285—299.
- SZÁDECZKY-KARDOSS E. 1955: Geokémia. — Akad. Kiadó.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1959: Seltene Elemente und Geochemie. — *Freiburger Forschungsh.* C. 58.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1970: Evolution of ore lodes of igneous origin. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 14. pp. 217—221.
- SZÁDECZKY-KARDOSS E.—FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1955: Geokémiai vizsgálatok magyarországi kőszenek hamuín. — *Földt. Közl.* 85. 1. pp. 7—43.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.—GRASSELLY, GY. 1965: On the present stage of development of the potential concept in geochemistry. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 9. pp. 313—328.
- SZÁDECZKY-KARDOSS E.—SOÓS L. 1964: Barnakőszenek szénkőzettani gyorselemzése és a lópöves rendszer. — *Kőszén- és Kőolajanyagismereti monográfia sorozat*, Akad. Kiadó.
- SZÁVÁNÉ BENŐCS K. 1965: Északmagyarországi széntelepek ritkafémkatasztere. — *BKI* 1—23—62—102. sz. sokszorosított kutatási részjelentése.
- TAKÁTS P. 1965: Tájékoztató a BKI-ban folyó ritkafémkutatásról. — Sokszorosított beszámoló.
- TAKÁTS P.—SZÁVA J. 1964: Északmagyarországi széntelepek nyomelemvizsgálatának 1963. évi adatai. — *BKI Sokszorosított összesítő*.
- TAUSON, L. V.—KOZLOV, V. D.—KUZ'MIN, M. J. 1968: Geochemical criteria of potential ore content in granite intrusions. — *XXIII. Intern. Geol. Congress Prague*, 6. pp. 123—129.

- TAUSON, L. V.—KUZ'MIN, M. J.—LEGEYDO, L. V. 1966: Behaviour of tin in "tin-bearing" and "non-tin-bearing" granites of eastern Transbaikaliya. (Abstr.) — *Geochemistry Intern.* 3. 1. pp. 95–96.
- TAUSZON, L. V. 1961: A granitoidban előforduló ritka elemek geokémiája. (oroszul) — Moszkva, Akadémiai Kiadó.
- TAYLOR, S. R. 1964: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. 8. pp. 1273–1278.
- THEOBALD, P. K. JR.—THOMPSON, C. E. 1959: Geochemical prospecting with heavy-mineral concentrates used to locate a tungsten deposit. — *Geol. Surv. Washington, Circ.* 411.
- TISCHENDORF, G. 1955: Einige Bemerkungen zur Verteilung von Elementen, insbesondere von Arsen und Antimon auf magmatischen Lagerstätten. — *Geologie*, 4. 7–8. pp. 660–672.
- TISCHENDORF, G. 1961: Beitrag zum Problem der Migrationserscheinungen magmatischer und erzbildender Prozesse. — *Geologie*, 10. 7. pp. 811–817.
- TISCHENDORF, G. 1962: Fortschritte bei Untersuchungen über die Spurenelementgehalte im Baryt. — *Geologie*, 11. 9. pp. 1052–1058.
- TISCHENDORF, G. 1968: Das System der metallogenetischen Faktoren und Indikatoren bei der Prognose und Suche endogener Zinnlagerstätten. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 14. 8. pp. 393–405.
- TOLSTOY, M. I.—OSTAFYCHUK, I. M.—GUDIMENKO, L. M. 1956: The types of statistical distribution curves for chemical elements in rocks. The methods of computing their parameters. — *Geochemistry Intern.* 2. 6. pp. 993–1000.
- TOURTELOT, H. A. 1964: Minor-element composition and organic carbon content of marine and nonmarine shales of late Cretaceous age in the western interior of the United States. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. 10. pp. 1579–1604.
- TREIBS, A. 1935: Organic mineral substances . . . — *Ann. Chem.* 517. pp. 172–196.
- TUREKIAN, K. K.—WEDEPOHL, K. H. 1961: Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 72. 2. pp. 175–191.
- VARGA I.-NÉ—BELLA L.-NÉ—SZÁVÁNÉ BENŐCS K. 1972: A nyomelemek dúsulásának összehasonlító vizsgálata a hazai kőszekenben. — *Bányászat*. 105. 6. pp. 395–408.
- VÁRHEGYI GY. és munkatársai 1969: Ritka- és szórványfém szükségletek kielégítésének módzatai. — *OMFB tanulmány*.
- VENDEL, M. 1956: Zusammenhänge zwischen der Substituierbarkeit der Ionen und der Lagerstättenbildung. — *Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte*, Leoben, 2. pp. 44–45.
- VERNADSKIJ, W. J. 1939: A biogeokémia néhány alapvető problémájáról. (oroszul) — *Trud. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk SSSR*, 5. pp. 5–17.
- VINIKAS, B. 1964: Distribution statistique d'éléments mineurs dans les charbons Nord Américains. — *Advances in Organic Geochemistry, Series of Monographs on Earth Sciences*, 15.
- VINOGRADOV, A. P. 1959: The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils (2nd Edition). — *Consultants Bureau, Inc. New York*.
- VINOGRADOV, A. P. 1962: A kémiai elemek átlagos előfordulása a földkéreg fő magmás közettípusaiban. (oroszul) — *Geokhimija*, 7. pp. 555–572.
- VISTELIUS, A. B. 1960: The skew frequency distribution and the fundamental law of the geochemical processes. — *J. Geol.* 68. 1–22.
- VLASOV, K. A. 1957: A ritkafémek telepeinek fő genetikai típusai és a képződésük tényezői. (oroszul) — *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* 12. pp. 13–32.
- VLASOV, K. A. 1964: A ritka elemek geokémiája, ásványtana és telepeik típusai. (oroszul) — *Nauka Edit. Moszkva*.
- DE VORE, G. V. 1955: Crystal growth and distribution of elements. — *J. Geol.* 63. p. 471.
- WAGER, L. R.—MITCHELL, R. L. 1948: The distribution of Cr, V, Ni, Co and Cu during the fractional crystallization of basic magma. — *Intern. Geol. Congr. Report of the 18th Session, Great Britain. II.*
- WAGER, L. R.—MITCHELL, R. L. 1951: Distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1. pp. 129–209.

- WARREN, H. V.—DELAVALT, R. E. 1960: Trace element variations in related rocks. — Intern. Geol. Congr. Report of the 21st Session. II. pp. 57—64.
- WEDEPOHL, K. H. 1971: Chemical composition of shales and clays. — Physics and Chemistry of the Earth. 8. pp. 305—334.
- WEIDNER, P. 1957: Tips for pegmatite prospectors and miners by South African geologist. — World Min. 10. 7. pp. 50—53.
- WEINHEIMER, P. H.—JOHANING, H. 1963: Geochemische Untersuchungen an magmatisch differenzierten Gesteinskörpern des Südschwarzwaldes. — Beiträge zur Min. u. Petr. 9. 3. pp. 175—197.
- WIJS, H. J. DE 1960: The geochemical behavior of the elements. — Geol. Mijnbouw. 39. pp. 57—65.
- WILLIAMS, R. J. P. 1959: Deposition of trace elements in basic magma. — Nature, 184. p. 44. 4679.
- WILSON, H. D. 1953: Geology and geochemistry of base metals deposits. — Econ. Geol. 48. 5. pp. 370—407.
- ZENTAI, P. 1967: Spectrochemical methods for geochemical purposes. — Acta Chimica Ac. Sci. Hung. 53. 4. pp. 323—333.
- ZIECHMANN, W. 1964: Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat. — Geochim. Cosmochim. Acta, 28. pp. 1555—1566.
- ZUBOVIC, P.—STADNICHENKO, T.—SHEFFEY, N. S. 1960: Relation of the minor element content of coal to possible source rocks. — Geol. Surv. Prof. Paper 400-B. Symposium problems of Postmagmatic Ore Deposition, Appendix to Vol. 1. Prague, 1963.
- YAMAGATA, N.—MURAKAMI Y.—TORII, T. 1960: Biogeochemical investigation in serpentinite-chromite ore district. — Geochim. Cosmochim. Acta, 18. 1/2, pp. 23—35.

AZ EGYES RITKAELEMEKRE VONATKOZÓ IRODALOM (az elemek vegyjelének betűrendje szerint rendezve)

E z ü s t

- HAMAGUCHI, H.—KURODA, R. 1959: Silver content of igneous rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 17. pp. 44—52.
- KERSCHAGL, R. 1961: Silber. — Die Metallischen Rohstoffe, 13. Stuttgart.
- MORRIS, D. F. C.—KILLICK, R. A. 1960: Silver and thallium contents of rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 5. pp. 139—140.
- SANDERSON, L. 1963: Silver. — Canad. Min. Journ. 84. 5. pp. 63—66.

A r z é n

- HEIDE, F.—MOENKE, H. 1955: Zur Geochemie des Arsens. — Chemie d. Erde, 17. 3. pp. 181—186.
- MARTINET, R. 1956: Semiquantitative determination of traces of heavy metals in soils by the "confined spot", application to the determination of arsenic in geochemical prospecting for gold. — Int. Geol. Congr. XX. Session, pp. 369—370.
- ONISHI, H. 1970: Arsenic. — Handbook of Geochemistry, II. 2. Heidelberg.
- ONISHI, H.—SANDELL, E. B. 1956: Geochemistry of arsenic. — Geochim. Cosmochim. Acta, 7. pp. 1—33.
- QUIRING, H. 1946: Die metallischen Rohstoffe. 8. Heft: Arsen. — Enke Verlag, Stuttgart.
- WARREN, V. H. és munkatársai, 1964: The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting. — Econ. Geol. 59. pp. 1381—1385.

A r a n y

- BERG, G.—FRIEDENSBURG, F. 1940: Das Gold. — Die Metallischen Rohstoffe, 3. Stuttgart.
- CLOCKE, P. L.—KELLY, W. C. 1964: Solubility of gold under inorganic supergene conditions. — *Econ. Geol.* 59. 2. pp. 259—270.
- DE GRAZIA, A. R.—HASKIN, L. 1964: On the gold contents of rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. pp. 559—564.
- JONES, R. S. 1969: Gold in igneous, sedimentary and metamorphic rocks. — *U. S. Geol. Surv. Circ.* 610.
- JONES, R. S.—FLEISCHER, M. 1969: Gold in minerals and the composition of native gold. — *U. S. Geol. Surv. Circ.* 612.
- SEWARD, T. M. 1973: Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37. pp. 379—399.
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1962: Erzlagerstätten. — Fischer Verlag, Stuttgart.
- VINCENT, E. A.—CROCKET, J. H. 1960: Studies in the geochemistry of gold. II. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 18. pp. 143—148.

B ó r

- BARSUKOV, V. L. 1961: A bór geokémiájának egyes problémái. (oroszul) — *Geokhimiya*, 5. pp. 561—572.
- CURTIS, C. D. 1964: Studies on the use of boron as a paleoenvironmental indicator. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. pp. 1125—1137.
- DUNAEV, V. A. 1959: A bór eloszlása néhány urali kőzetben. (oroszul) — *Geokhimiya*, 3. pp. 273—277.
- EAGER, R. M. C. 1962: Boron content in relation to organic carbon in certain sediments of the British Coal Measures. — *Nature*, 196. 4853. pp. 428—431.
- ERNST, W.—KREJCI-GRAF, K.—WERNER, H. 1958: Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Bor-Gehaltes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 14. 3. pp. 211—222.
- ERNST, W.—WERNER, H. 1960: Die Bestimmung der Salinitätsfazies mit Hilfe der Bor-Methode. — *Glückauf*, 96. pp. 1064—1070.
- HARDER, H. 1959, 1961: Beitrag zur Geochemie des Bors. I. II. III. — *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1., 5., 6.
- HARDER, H. 1961: Einbau von Bor in detritische Tonminerale. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21. 3/4. pp. 284—294.
- HEIDE, F.—THIELE, A. 1958: Der Borgehalt des Saalewassers. — *Naturw.* 45. pp. 363—365.
- IVANOVA, V. E.—KIRNOZOV, F. F. 1961: A neutron módszerek alkalmazása a bórkoncentrációk geokémiai vizsgálatánál és a bórtelepek ércelmzésénél. (oroszul) — *Geokhimiya*, 7. pp. 604—609.
- JANTSKY B. 1957: A Velencei hegység földtana. — *Geol. Hung.* 10. pp. 1—170.
- KRAJNOV, S. R.—KAPRANOV, S. D. 1962: A geokémiai módszerek alkalmazása a bórtelepek felkutatására. (oroszul) — *Sov. Geol. Moszkva*, 8. pp. 92—103.
- KHRISTIANOV, V. K.—PANOV, G. J.—CHERNOVA, A. A. 1957: A bórtartalom meghatározása neutron módszerrel terepi körülmények mellett. (oroszul) — *Geokhimiya*, 2. pp. 101—108.
- KUNITZ, W. 1930: Die Mischungsreihen in der TurmalinGruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern. — *Chemie d. Erde*. 4. pp. 208—251.
- LANDERGREN, S. 1945: Contribution to the geochemistry of boron. II. The boron cycle in the upper lithosphere. — *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* 19A. 26.
- LANDERGREN, S. 1958: On the distribution of boron in different size classes in Marine Clay Sediments. — *Geol. Förening. i Förhandl. Stockholm*, 80. 1. pp. 104—107.
- MACHAIRAS, G. 1963: Les pegmatites de la Guyane Française. — *Chronique de Min.* 31. 322. pp. 265—275.

- PERRUCHE, L. 1957: Le bore et son développement dans la technique moderne. — *La Nature* (Paris), 3272. pp. 488–489.
- SMITH, W. C. 1958: Boron and borate distribution in the Western United States. (kivonat) — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 69. 12. p. 1707.
- SWAINE, D. J. 1962: Boron in New South Wales Permian coals. — *Austral. Journ. Sci.* 25. 6. pp. 265–266.
- VOLBORTH, A. 1955: Das Bor in den finnischen Pegmatiten. — *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 5. 3. pp. 252–259.

Berillium

- BEUS, A. A. 1957: A Be geokémiája gránitpegmatitokban. (oroszul) — *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Geol.* 8. pp. 3–15.
- BEUS, A. A. 1961: A berillium eloszlása gránitokban. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 415–419.
- BEUS, A. A.—FEDORTSUK, S. A. 1955: A gránitpegmatitok Be-tartalmáról. (oroszul) — *Dokl.* 104. pp. 108–111.
- BEUS, A. A.—SOBOLEV, B. P.—DIKOV, JU. P. 1963: A berillium geokémiája magas hőmérsékletű posztmagmatikus ásványosodásnál. — *Geokhimija*, 3.
- BRINCK, J. W.—HOFMANN, A. 1964: The distribution of beryllium in the Oslo region, Norway; a geochemical stream sediment study. — *Econ. Geol.* 59. 1. pp. 79–96.
- BROWNELL, G. M. 1959: A beryllium detector for field exploration. — *Econ. Geol.* 54. pp. 1103–1114.
- BURNOL, L. 1968: Le beryllium. — *Bull. B. R. G. M. (Orléans)* 2. ser. sect. II. 2. pp. 3–75.
- BUTKEVICH, T. V.—GURVICH, S. I. 1960: Nécessité de revision des gisements de tungstène et de molybdène pour le beryllium. — *Prosp. et Protection du Sous-sol* 9. pp. 10–13.
- CANTWELL, TH.—HAWKES, H. E. JR.—RASMUSSEN, N. C. 1958: A nuclear detector for beryllium minerals. — *Mining Eng.* 11. 9. pp. 938–940.
- COATS, R. R.—BARNETT, P. R.—CONKLIN, N. M. 1962: Distribution of beryllium in unaltered silicic volcanic rocks of the Western conterminous United States. — *Econ. Geol.* 57. 6. pp. 963–968.
- ENGELL, J. és munkatársai, 1971: Beryllium mineralization in the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. — *Contributions to Mineralogy*, 82.
- GANEV, I. G. 1961: A berillium geokémiája. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 446–452.
- GAUDIN, A. M.—DASHER, J.—PANNEL, J. K.—FREYBERGER, W. L. 1950: Use of an induced nuclear reaction for the concentration of beryl. — *Am. Inst. Mining Metall. Petr. Eng. Trans.* 187. pp. 495–498.
- GOVOROV, I. N.—STUNZHAS, A. A. 1963: A berillium szállítás módja alkáli metasomatózis alatt. (oroszul) — *Geokhimija*, 4. pp. 383–390.
- EILERTSEN, D. E. 1959: Beryllium in Minerals Yearbook. — *U. S. Bur. Mines.* 1. pp. 241–248.
- HEINRICH, E. W. M. 1962: Geochemical prospecting for beryl and columbite. — *Econ. Geol.* 57. 4. pp. 616–619.
- HOLSER, W. T.—WANNER, L. A.—WILMARTH, V. R.—CAMERON, E. N. 1951: Notes on the geochemistry of beryllium (abstract). — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 62. pp. 1450–1451.
- JAHNS, R. H.—WRIGHT, L. A.—MONTGOMERY, A. 1959: Origin of remarkable beryl concentrations in the Harding Pegmatite, New Mexico. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 70. 12. 2. p. 1725.
- IAKOVLEV, P. D.—BURTSEV, V. V. 1964: A berillium telepek szerkezetének jellemzése. (oroszul) — *Geol. rudn. mestor.* 6. 1. pp. 51–68.
- JEDWAB, J. 1957: Coloration de surface du béryl. — *Bull. Soc. Belg. Geol. Paléont. Hydrol.* 66. 1. pp. 133–136.
- JEDWAB, J. 1960: Présence de béryllium dans certains charbons belges. — *Bull. Soc. Belg. Géol. Paléont. Hydrol.* 69. 1. pp. 77–82.

- MULLIGAN, R. 1960: Beryllium occurrences in Canada. — Géol. Surv. Canada. Pap. 60—21.
- NAGY B. 1967: A velencei hegységi gránitos kőzetek ásványközettani, geokémiai vizsgálata. — Földt. Közl. 97. 4. pp. 423—436.
- NORTON, J. J.—GRIFFITS, W. R.—WILMARTH, V. R. 1958: Geology and resources of beryllium in the United States. — Proc. of the Second U. N. Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. 2. pp. 21—34.
- PETROVA, Z. I.—PETROV, L. L. 1965: Beryllium in the minerals of granitoids. — Geochem. Intern. 2. 3. pp. 488—492.
- SANDELL, E. B. 1952: The beryllium content of igneous rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 2. pp. 211—216.
- SHAW, D. R.—BERNOLD, S. 1964: Distribution of beryllium in igneous rocks. — Geol. Surv. Prof. Paper, 501. pp. 100—104.
- SILBERMINZ, W. A.—RUSZANOV, A. K. 1936: A berillium előfordulása fosszilis szekben. (oroszul) — Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 2. pp. 27—31.
- STAATZ, M. H. 1963: Geology of the beryllium deposits in the Thomas Range, Juab County, Utah. — Geol. Surv. Bull. 1142-M.
- STAATZ, M. H.—GRIFFITS, W. R. 1961: Beryllium-bearing tuff in the Thomas Range, Juab County, Utah. — Econ. Geol. 56. 5. pp. 941—950.
- VAUGHN, W. W.—WILSON, E. E.—OHM, J. M. 1960: A field instrument for quantitative determination of beryllium by activation analysis. — Geol. Surv. Circ. 427. pp. 1—9.
- WANNER, L. A.—HOLSER, W. T.—WILMARTH, V. R.—CAMERON, E. 1959: Occurrence of nonpegmatite beryllium in the United States. — Geol. Surv. Prof. Paper, 318. Washington.

B i z m u t

- AHRENS, L. H.—ERLANK, A. J. 1969: Bismuth. — In: Handbook of Geochemistry. Springer, Berlin.
- BROOKS, R. R. 1961: Apparent geochemical association of bismuth and thallium. — Nature, 189. 4768. pp. 910—911.
- BROOKS, R. R.—AHRENS, L. H. 1961: Some observations on the distribution of thallium, cadmium and bismuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 23. pp. 100—115.
- BROOKS, R. R.—AHRENS, L. H.—TAYLOR, S. R. 1960: The determination of trace elements in silicate rocks by a combined spectrochemical-anion exchange technique. — Geochim. Cosmochim. Acta, 18. 3. pp. 162—170.
- GREENLAND, L. B.—CAMPBELL, E. J. 1973: Aspect of the magmatic geochemistry of bismuth. — Geochim. Cosmochim. Acta, 37. pp. 283—295.
- KOCH S. 1948: Bizmut ásványok a Kárpát-medencéből. — Acta Min. Petr. II. Szeged.
- ONTOEV, D. O. és munkatársai, 1960: A bukukai galenit-telep magas Bi és Ag tartalmának sajátossága. (oroszul) — Geokhimija, pp. 414—426.
- PERSE, F. H. 1970: Bismuth in the United States. — U. S. Bur. Mines Washington, D. C. 8439.

K a d m i u m

- BADALOV, S. T.—ENIKEEV, M. R. 1959: Adatok a Cd geokémiájához Karamazar érc-telepeiben. (oroszul) — Geokhimija, 4. pp. 328—335.
- FLEISCHER, M. 1955: Minor elements in some sulfide minerals. — Econ. Geol. 50th Anniv. II. pp. 970—1024.
- HARANCZIK, C. 1960: Distribution of cadmium among various ZnS varieties occurring in the Silesia-Cracow region. — Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Geol. Geogr. Varsovie, 8. 4. pp. 245—249.
- MAROWSKY, G.—WEDEPOHL, K. H. 1971: General trends in the behaviour of Cd, Hg,

- Tl and Bi in some major rock forming processes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35. pp. 1255–1269.
- MOOKHERJEE, A. 1962: Certain aspects of the geochemistry of cadmium. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 351–360.
- OFTEDAL, I. 1940: Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen. — *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo, I. Mat. Naturvidensk. Klasse*, 8. pp. 1–103.
- SCHMITT, R. A.—SMITH, R. H.—OLEHY, D. A. 1963: Cadmium abundances in meteoritic and terrestrial matter. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 11. pp. 1077–1088.
- VINCENT, E. A.—BILEFIELD, L. I. 1960: Cadmium in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion East Greenland. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19. pp. 63–69.

K o b a l t

- CARR, M. H.—TUREKIAN, K. K. 1961: The geochemistry of cobalt. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23. 1/2. pp. 9–60.
- CHARRIN, V. 1956: Le cobalt: ses propriétés, ses minéraux, ses gisements, ses applications. — *Chim. et Ind. Paris*, pp. 1359–1365.
- GAVELIN, S.—GABRIELSON, O. 1947: Spectrochemical investigations of sulfide minerals from the ores of the Skellefte district. — *Sveriges Geol. Unders. C*. 491. pp. 1–45.
- JOUNG, R. G. 1957: The geochemistry of cobalt. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13. pp. 28–41.
- RICHTER, P. 1959: Bemerkungen über ein Vorkommen von Kobaltmanganerz bei Rengsdorf (Lausitz). — *Zeitschr. Angew. Geol.* 5. pp. 482–484.
- TAYLOR, S. R.—KAYE, M.—WHITE, A. J. R.—DUCAN, A. R.—EWART, A. 1969: Genetic significance of Co, Cr, Ni, Sc and V content of andesites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33. pp. 275–286.
- UNSKOV, V. A.—LODOCSNIKOV, N. V. 1961: A kobalt és nikkel eloszlása a földkéreg eruptív kőzeteiben. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 732–741.
- WARREN, H. V.—DELAVALT, R. E. 1957: Biogeochemical prospecting for cobalt. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3. ser. IV. 51. pp. 33–37.

K r ó m

- CARR, M. H.—TUREKIAN, K. K. 1962: Chromium in granitic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 411–416.
- FRÖHLICH, F. 1960: Beitrag zur Geochemie des Chroms. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 20. pp. 215–240.
- PETRASCHECK, W. E. 1957: Die genetische Typen der Chromerzlagertstätten und ihre Aufsuchung. — *Erzmetall*. 10. pp. 264–272.
- TUREKIAN, K. K. 1963: The chromium and nickel distribution in basaltic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. pp. 835–846.
- TUREKIAN, K. K.—CARR, M. H. 1960: The geochemistries of chromium, cobalt and nickel. — *Intern. Geol. Congr. Report of the 21st Session, Volume of Abstracts*.
- WOOD, G. A.—STANTON, R. E. 1957: A rapid method for the determination of chromium in soils for use in geochemical prospecting. — *Bull. Ins. Min. Metall. London*, 605. pp. 331–340.

C é z i u m

- BEUS, A. S.—FABRIKOVA, E. A. 1961: A cézium eloszlása az USSR gránitjaiban. — *Geokhimija*, pp. 875–880.
- BUBLER, J. R.—THOMPSON, A. J. 1963: Caesium in some alkali granites (Younger Granites) of Northern Nigeria. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. pp. 769–773.
- HORTSMAN, E. L. 1957: The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. 1/2. pp. 1–28.

- HOSKING, K. F. G. 1961: The identification of pollucite. — *Min. Mag.* 104. 5. pp. 280–282.
- MICHEL, H. 1962: Le rubidium et le caesium. — *La Chronique des Min. d'O. M. Paris.* 311. pp. 227–233.
- STAVROV, O. D.—PORTNOV, A. M. 1965: A cézium geokémiaja alkáli kőzetekben. (oroszul) — *Geokhimiya*, pp. 337–342.
- WAHLBERG, J. S.—FISHMAN, M. J. 1963: Adsorption of caesium on clay minerals. — *Geol. Surv. Bull.* 1140-A.

R é z

- BOGDANOV, JU. W. 1962: Genetische Klassifikation stratifizierter Kupferlagerstätten. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 14. 8. pp. 406–415.
- JUNG, W. 1968: Kupferlagerstätten der Welt, ihre Genese und wirtschaftliche Bedeutung. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 14. 3. pp. 153–156.
- LISIAKIEWICZ, S. 1969: Geological structure and mineralogical analysis of a copper deposit in the Grodziec Basin. (lengyelül, angol absztrakt) — *Instytut Geologiczny Biuletyn.* 15. p. 217.
- WEDEPOHL, K. H. 1963: Beiträge zur Geochemie des Kupfers. — *Geol. Rdsch.* 52. pp. 492–504.

F l u o r

- DAY, F. H. 1965: The chemical elements in nature. — Harrap. London.
- FLEISCHER, M.—ROBINSON, W. O. 1963: Some problems of the geochemistry of fluorine — *Spec. Publ. of the Roy. Soc. Can.* 6.

G a l l i u m

- BELL, C. K. 1955: Some aspects of the geochemistry of gallium. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 66. pp. 1529–1530.
- BORISZENOK, L. A. 1959: A gallium eloszlása a Szovjetunió kőzeteiben. (oroszul) — *Geokhimiya*, pp. 46–59.
- BORISENOK, L. A.—SAUKOV, A. A. 1960: Geochemical cycle of gallium. — *Intern. Geol. Congr. Report of 21st Session. Volume of Abstracts.*
- BOWDEN, P. 1964: Gallium in younger granites of Northern Nigeria. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. pp. 1981–1988.
- BURTON, J. D.—CULKIN, F.—RILEY, J. P. 1959: The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16. pp. 151–180.
- GOODMAN, R. J. 1972: The distribution of Ga and Rb in coexisting groundmass and phenocryst phases of some basic and volcanic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36. 3. pp. 303–318.
- MORRIS, D. F. C.—BREWER, F. M. 1954: The occurrence of Ga in blende. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5. pp. 134–141.
- SANDELL, E. R. 1949: The Ga content of igneous rocks. — *Amer. J. Sci.* 247. pp. 40–48.
- SHAW, D. M. 1957: The geochemistry of Ga, In, Tl. — *Physics and Chemistry of the Earth*, 2. pp. 164–221.
- STRUNZ, H.—GEIER, B. H.—SEELIGER, E. 1958: Gallit [(Cu, Ga)₂S₂] das erste selbständige Galliummineral und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb und Kipushi-Mine. — *Neues Jb. Min. Monatshft.* p. 241.
- VOROB'EV, G. G. 1957: Gallium a mongóliai ásványokban és kőzetekben. (oroszul) — *Geokhimiya*, pp. 713–722.
- WALENCZAK, Z. 1959: Gallium content in feldspars of the granites and pegmatites of Karronosze and Strzegorn (Lower Silesia). — *Bull. Acad. Polonaise. Sci. Sér. Chim. Geol. Géogr.* 7. pp. 595–603.

G e r m á n i u m

- AUBREY, K. V. 1958: Le germanium dans le charbon et dans quelques-uns de ses produits résiduels. — *Rev. Ind. Miner.* No. Sp. pp. 51—64.
- BREWER, F. M.—COX, J. D.—MORRIS, D. F. G. 1955: The occurrence of germanium in blende. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8. pp. 131—136.
- BREGER, I. A.—SCHOPF, J. M. 1955: Germanium and uranium in coalified wood from upper Devonian black shale. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7. pp. 287—293.
- BURKSER, E. S.—MITSKEVICS, B. F.—LAZEBNIK, K. I. 1961: Germanium az ukrainai kristályos pajzs gránitos kőzeteiben. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 515—520.
- DRESSEL, W. M. 1962: Field test for germanium. — *U. S. Bur. Mines*, Washington, R-1. 5907.
- ERSHOV, V. M. 1958: A germánium és a szerves anyag kötésének jellege a kőszenekben. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 605—606.
- FRONDEL, C.—STRUNZ, H. 1960: Fleischerit und Itoit, zwei neue Germanium-Mineralien von Tsumeb. — *Neues Jb. Min. Monatsh.* 6. p. 132.
- GOLDSCHMIDT, V. M.—PETERS, C. 1933: Zur Geochemie des Germaniums. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math-Phys. Klasse*, p. 141.
- GORDON, S. A.—KAZANTSEVA, K. I.—MENKOVSKIY, M. A. 1965: Some regularities of distribution of germanium in different zones of oxidized coals. (abstr.) — *Geochemistry Intern.* 2. p. 672.
- GRIGOR'YEV, V. M.—ZELENOV, K. K. 1965: On the source of germanium in iron ores. — *Geochemistry Intern.* 2. pp. 445—448.
- HEIDE, F.—KÖRNER, D. 1963: Zur Geochemie des Germaniums. — *Chemie d. Erde*, 23. pp. 104—115.
- HÖRMANN, P. K. 1963: Zur Geochemie des Germaniums. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 8. pp. 861—876.
- LOMASHOV, I. P. 1961: Néhány szabályszerűség a germánium eloszlásában széntelepekben. (oroszul) — *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 137. pp. 692—694.
- MANSKAYA, S. M.—DRODOVE, T. V.—KRAVTSOVA, R. P. 1965: On the mode of occurrence of germanium in coal. (abstr.) — *Geochemistry Intern.* 2. p. 139.
- ONISHI, H. 1956: Notes on the geochemistry of germanium. — *Bull. Chem. Soc. Japan*. 29. pp. 686—694.
- RATYNSKIJ, W. M.—SCHTERENBERG, L. E. 1962: Über die Bindung des Germaniums an die petrographischen Komponenten der Kohlen. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 6. pp. 308—310.
- STRUNZ, H.—SÖHNKE, G.—GEIER, B. H. 1958: Stottit, ein neues Germanium-Mineral und seine Paragenese in Tsumeb. — *Neues Jb. Mineral. Monatsh.* pp. 85—96.
- WAI, C. M.—WETHERILL, G. W.—WASSON, J. T. 1968: The distribution of trace quantities of germanium between metal, silicate and sulfide phases. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32. pp. 1269—1278.
- EL WARDANI, S. A. 1957, 1959: On the geochemistry of germanium. I. II. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13. pp. 5—19; 15. pp. 237—254.

H a f n i u m

- CHESSEX, R.—DELALOYE, M. 1965: Données sur les teneurs en hafnium et en yttrium des zircons. — *Schweiz. Min. Petrogr. Mitteilungen*, 45. 1. pp. 295—315.
- KNORRING, O.—HORNUNG, G. 1961: Hafnian zircons. — *Nature*, 190. 4781. p. 1098.
- LEVINSON, A. A.—BORUP, R. H. 1960: New data on the hafnium, zircon and yttrium content of thortveitite. — *Amer. Miner.* 45. pp. 712—715.
- VAINS'TEIN, E. E.—GINZBURG, A. J.—CHEVALEVSZKIJ, I. D. 1959: A hafnium és a cirkon viszonya a gránit pegmatitok cirkonjában. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 124—129.

Higany

- BERCÉ, B. 1965: The use of mercury in geochemical prospecting for mercury. — *Econ. Geol.* 60. pp. 1516—1528.
- DICKSON, F. W. 1964: Solubility of cinnabar in Na_2S solutions at 50—250 C° and 1—1800 bars, with geologic applications. — *Econ. Geol.* 59. pp. 625—635.
- DICKSON, F. W. 1968: The origin of mercury halos. — XXIII. Intern. Geol. Congress, Prague. 7. pp. 357—365.
- EHMANN, W. D.—LOVERING, J. F. 1967: The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31. pp. 357—376.
- JAMES, C. H. 1964: The potential role of mercury in modern geochemical prospecting. — *Min. Mag. London*, 110. pp. 23—32.
- KRAUSKOFF, K. B. 1951: Physical chemistry of quicksilver transportation in vein fluids. — *Econ. Geol.* 46. pp. 498—523.
- SAUKOV, A. A. 1946: A higany geokémiája. (oroszul) — *A. N. SSSR. Inst. Geol. Nauk Trudy*, 78. Ser. Min. Geokhim. p. 129.
- WARREN, H. V.—DELAVALT, R. E.—BARAKSO, J. 1966: Some observations on the geochemistry of mercury as applied to prospecting. — *Econ. Geol.* 61. pp. 1010—1028.

Indium

- ANDERSON, J. S. 1953: Observations on the geochemistry of In. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4. pp. 225—240.
- HUNT, B. G.—WHITE, G. E. T.—KING, R. A. 1959: Commercial production of Indium. — *Can. Min. Metall. Bull.* 52. 566. pp. 359—365.
- IVANOV, V. V.—RODINOV, D. A.—TARKHOV, YU. 1963: Az indium eloszlása és átlagos koncentrációja különböző genetikai típusú telepek ásványaiban. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 1016—1026.
- IVANOV, V. V.—ROZBIANSZKAJA, A. A. 1961: Az indium geokémiája szilikátásványokban, kassziteritben és szulfidokban. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 60—71.
- NOVÁK, F.—TACL, A.—BLÜML, A. 1962: The distribution of Indium in the Rejsy Vein near Kutná Hora. — *Sbornik Geol. Techn. Geoch.* 2.
- SCHOFIELD, M. 1963: Indium, its properties and uses. — *Min. Mag.* 108. pp. 76—78.
- WAGER, L. R.—VAN SMIT, R.—IRVING, H. 1958: Indium content of rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13. pp. 81—86.

Lítium

- AUBREY, G. 1963: Le lithium. — *Bull. Bur. de Rech. Géol. et Min.* 2. pp. 23—93.
- BEUS, A. A. 1961: A lítium geokémiája utómagmás metasomatózisban. (oroszul) — *Trudy. Inst. Min. Geochim. Kristallkhim. Redkih Elementov.* 7. pp. 50—60.
- DAVIES, J. F. 1958: The lithium and beryllium pegmatites of Southeastern Manitoba. — *Can. Min. Metall. Bull.* 51. 555. pp. 420—426.
- FOSTER, M. D. 1960: Interpretation of the composition of lithium micas. — *Geol. Surv. U. S. Prof. Paper*, 354-E. pp. 115—147.
- GINSZBURG, A. J. 1957: Néhány adat a Li geokémiájához. (oroszul) — *Trudy Mineral. Muz. Akad. Nauk USSR*, pp. 29—41.
- GINSZBURG, A. J.—BERKHIN, S. 1953: A lítiumcsillámok szerkezete és kémiai összetétele. (oroszul) — *Trudy Mineral. Muz. Akad. Nauk USSR*, 5. pp. 90—131.
- GOLDICH, S. S.—BERGQUIST, H. R. 1957: Aluminous lateritic soil of the Sierra de Bahoruco area, Dominican Republic. — *U. S. Geol. Surv. Bull.* 953-C. p. 84.
- HORN, G.—RADEISKE, G. 1959: Die Mitarbeit des Verfahreningenieurs bei der Erkundung auf Lithium und Beryllium. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 5. pp. 479—482.

- HORSTMAN, E. L. 1957: The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. pp. 1–28.
- MULLIGAN, R. 1962: Origin of lithium and beryllium bearing pegmatites. — *Can. Min. Metall.* 55. 608. pp. 844–847.
- OHRODORF, R. 1968: Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32. pp. 191–208.
- SCHRECH, A. E. 1961: Lithium. — *U. S. Bur. Mines. Washington*, 1 C. 8053.
- TARDY, Y.—KREMP, G.—TRAUTH, N. 1972: Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36. pp. 397–412.
- ZAKAIADZE, G. S. 1961: A lítium és rubídium magatartása a kontakt metamorfózis folymatában. (oroszul) — *Geokhimija*, pp. 584–595.

M o l i b d é n

- CECH, F.—POVONDRA, P. 1963: Discovery of natural MoO_3 in the Krupka deposit (molybdate, a new mineral). — *Acta Univ. Carolinae Geol.* 1. pp. 1–14.
- CLEVELAND, I. G. 1957: Biogeochemical prospecting for molybdenum. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 68. 12. p. 1816.
- FAICK, J. N.—HILDEBRAND, F. A. 1958: An occurrence of molybdenian stolzite in Arizona. — *Amer. Mineralogist*, 43. 1–2. pp. 156–159.
- GAGANOW, A. W.—KROPATSCHEW, A. M. 1962: Die Anwendung der Korrelationsanalyse für die Lösung einiger geochemischen Fragen. (Dargestellt am Beispiel der Molybden-Lagerstätten im östlichen Transbaikalien. *Fordítás Geokhimija H. 2. 1962-ből.*) — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 8. pp. 105–604. 11.
- HOLLISTER, V. F. 1970: Molybdenum in porphyry copper deposits. — *Min. Mag. London*; 122. pp. 187–191.
- JERASZIMOVSKIJ, V. J.—PAVLENKO, L. I.—NESMEJANOVA, I. 1965: A Mo geokémiája a nefelinszenitekben. (oroszul) — *Geokhimija*, 1. pp. 9–15.
- JONES, L. H. P.—MILNE, A. A. 1956: Aluminium molybdate and its formation in clay minerals. — *Nature*, 178. 4542. p. 1115.
- KENT, PERRY J. 1960: A new geochemical method for the determination of Mo in soil and rock. — *Econ. Geol.* 55. 12. pp. 32–43.
- KURODA, P. K.—SANDELL, E. B. 1954: Geochemistry of molybdenum. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6. 1. pp. 35–63.
- LOMBARD, J. 1958: Recherches bibliographiques sur la géologie du molybdène. — *Chron. des Mines d'O. M.* 26. pp. 265–266.
- MEIXNER, H. 1956: Zur Molybdänmineralführung in Kärntner Pb–Zn Lagerstätten. — *Der Karinthin*. 31–32. pp. 133–138.
- SARCIA, J. A.—GEOFFROY, J. 1954: Le gisement de molybdenite d'Ekomedion (Cameroun). Cause et répartition de la radioactivité associée. — *Sciences de la Terre*, 2. 3. pp. 121–134.
- STUDENIKOVA, Z. V.—GLINKINA, M. I.—PAVLENKO, L. J. 1957: A molibdén eloszlása intruzív kőzetekben. (oroszul) — *Geokhimija*, 2. pp. 113–119.
- VINOGRADOV, A. P.—VAJNSHTEJN, E. E.—PAVLENKO, L. J. 1958: Molibdén és wolfram az eruptív kőzetekben; adatok a wolfram geokémiájához. (oroszul) — *Geokhimija*, 5. pp. 399–408.
- VINOGRADOV, V. I. 1957: A molibdén migrációja a hipergén zónában. (oroszul) — *Geokhimija*, 2. pp. 120–126.
- VINOGRADOVA, K. G. 1955: Molibdén a növényekben, összefüggésben azok taxonómiájával. (oroszul) — *Trud. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk SSSR*.

N i ó b i u m

- BARTON, W. R. 1962: Columbium and tantalum, a material survey. — *U. S. Bur. Mines, Wash.* 8120. p. 120 l. C.

- BEUS, A. A.—SITNIN, A. A. 1961: A Nb és Ta geokémiája a pneumatolitos-hidrotermális folyamatokban. (oroszul) — *Geokhimija*, 3. pp. 209—214.
- DUCELLIER, J. 1963: Géologie du niobium et du tantale. — *Chronique des Min. d'O. M.* 317. pp. 75—88; 318. pp. 115—129.
- GOTTFRIED, D.—JENKINS, L.—GRIMALDI, F. S. 1961: Distribution of niobium in three contrasting comagmatic series of igneous rocks. — *Geol. Surv. Washington, Prof. Paper 424-B*. pp. 256—258.
- GRIMALDI, F. S.—BREGER, I. A. 1961: Niobium content of soils from West Africa. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25. 1. pp. 71—80.
- HEINRICH, E. V. M. 1962: Geochemical prospecting for beryl and columbite. — *Econ. Geol.* 57. 4. pp. 616—619.
- HEINRICH, E. WIN.—LEVINSON, A. A. 1961: Carbonatic niobium-rare earth deposits, Ravalli county, Montana. — *Amer. Miner.* 46. 11—12. pp. 1424—1447.
- HOSKING, N. 1955: The properties and detection of columbite. — *Min. J. London*, 244. 6239. pp. 294—329.
- HUCHENHOLZ, H. G. 1965: Die Verteilung des Niobs in den Gesteinen und Mineralen der Alkalibasaltassotiation der Hoheifel. — *Geochim. Acta*, 29. pp. 807—820.
- KUN, N. 1962: The economic geology of columbium and of tantalum. — *Econ. Geol.* 57. 3. p. 377.
- NAGY B. 1967: A sukorói turmalinos pegmatitelőfordulás ásványkőzettani, geokémiai vizsgálata. — *Földt. Int. Évi Jel.* 1965-ről.
- PARKER, R. L.—FLEISCHER, M. 1968: Geochemistry of niobium and tantalum. — *U. S. Geol. Surv. Washington, Prof. Paper*, 612.
- ROWE, R. B. 1955: Association of columbium minerals and alkaline rocks. — *Can. Min. Journ. Quebec*, 76. 3. pp. 69—73.
- ROWE, R. B. 1958: Niobium (columbium) deposits of Canada. — *Geol. Surv. Canada, Econ. Geol. Ser. Ottawa*, 18. 2540. p. 108.
- SEVEROV, E. A. 1962: A Nb tartalmú gránitok geneziséről. (oroszul) — *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1. pp. 85—94.
- WILLIAMS, F. A. *et al.* 1956: Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. — *Econ. Geol.* 51. 4. pp. 303—332.
- ZNAMENSKIJ, E. E.—RODIONOVA, L. M.—KAKHANA, M. M. 1957: A Nb és Ta eloszlása gránitokban. (oroszul) — *Geokhimija*, 3. pp. 222—225.

N i k k e l

- BÖJTÖSNÉ VARRÓK K. 1965: A felsőcsatári talk és szerpentin előfordulás földtani ismertetése és Cr—Ni—Co tartalmának vizsgálata. — *M. Áll. Földtani Intézet sokszorosított kiadványa*.
- BYKHOVER, N. A. 1962: Un type génétique important de gisement de nickel exploitable. — *Pros. Prot. Sous-Sol*, 12. pp. 58—60.
- EDELH'STEJN, I. I. 1960: Adatok a Ni geokémiájához. (oroszul) — *Geokhimija*, 7. pp. 601—609.
- HEGEMANN, F. 1943: Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. — *Zeitschr. f. Angew. Min. Berlin*, 4. pp. 122—239.
- HILL, V. G. 1961: Geochemical prospecting for nickel. — *Econ. Geol.* 56. pp. 1025—1032.
- JUBELT, R. 1956a: Methodik der Erkundung silikatischer Nickellagerstätten. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 2. 8—9. pp. 339—347.
- JUBELT, R. 1956b: Entstehung und Erscheinungsweise silikatischer Nickellagerstätten. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 2. Berlin, 8—9. pp. 395—407.
- JUBELT, R. 1962: Komplexe Kartierung zum Aufsuchen von Nickelhydrosilikat Lagerstätten im Sächsischen Granulitgebirge. — *Berichte der Geol. Ges. DDR.* 7. 1. pp. 67—116.
- LEUTWEIN, F.—PFEIFFER, L. 1954: Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten geochemischer Prospektionsmethoden auf hydrosilikatische Nickelerze. — *Geologie*, 3. pp. 950—1008.

- LOMBARD, J. 1956: Sur la geochemie et les gisements du nickel. — *Chronique d'O. M.* 24. 244.
- MEIXNER, H. 1956: Nickelmineralisation und Stoffwechselbeziehungen zwischen Serpentinestein und Eisenspat-Lagerstätten am Beispiel des Antigorits von Griesserhof bei Hirt, Kärnten. — *Carinthia II. publ. spec.* pp. 95–105. Festschrift.
- MORRIS, D. F. C. I. 1956: The association of nickel with cinnabar. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10. 5–6. pp. 322–323.
- MÜLLER, R. M. 1950: Versuche zur Verwertung serpentinischer Gesteine für die Nickelgewinnung. I. — *Berg- und Hüttenmänn. Mhf.* 95. pp. 76–79.
- NICKEL, E. H. 1958: Occurrence of native nickel-iron in the Serpentine Rock of the Eastern Townships of Quebec Province, Canada. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 12. p. 1623. 69.
- OSBORN, E. F. 1969: Genetic significance of V and Ni content of andesites. — *Geochim. Acta*, 33. pp. 1555–1557.
- PETTERSON, H.—ROTSCHI, H. 1952: The nickel content of deep-sea deposits. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2. pp. 81–90.
- PRATT, E. M.—CORNWALL, H. R. 1958: Bibliography of nickel. — *Geol. Surv. Washington, Bull.* pp. 755–815. 1019-K.
- RINGWOOD, A. E. 1956: Melting relationships of Ni–Mg olivines and some geochemical implications. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10. 5/6. pp. 297–303.
- VLETTER, DE R. D. 1955: How Cuban nickel ore was formed? A lesson in laterite genesis. — *Engineering and Min. Journ.*
- WEDEPOHL, K. H. 1963: Die Nickel- und Chromgehalte von basaltischen Gesteinen und deren Olivin-führenden Einschlüssen. — *Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte*, 9–10. pp. 237–242.

Ól o m

- FANFANI, L.—ZANAZZI, P. F. 1967: Structural similarities of some secondary lead minerals. — *Miner. Mag.* 36. pp. 522–529.
- SLAWSON, W. F.—NACKOWSKI, M. P. 1959: Trace lead in potash feldspars associated with ore deposits. — *Econ. Geol.* 54. pp. 1453–1555.
- WEDEPOHL, K. H. 1956: Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10. pp. 69–148.

Pl a t í n a f é m e k

- BÖJTÖSNÉ VARRÓK K. 1965: A nyugat-magyarországi kristályos palák geokémiai vizsgálata. — *Földt. Int. Évi Jel.* 1963-ról, pp. 149–156.
- COURIUS, C. A. 1959: The bushveld igneous complex. The geology of South Africa's platinum resources. — *Platinum metals Rev. London*, 3. 3. pp. 94–99.
- HAHN-WEINHEIMER, P. 1958: Zur Bestimmung von Edelmetallspuren im Gestein. — *Zeitschr. f. Anal. Chem.* 162. 3. pp. 161–167.
- MURARI, K. 1960: Geochemical and economic study of platinum group metals. — *J. Mines, Metals and Fuels*, 8. 9. pp. 9–13.
- NAGY B.—ZENTAI P. 1969: Recski ércminták platinatartalmának vizsgálata. — *Földt. Int. Évi Jel.* 1967-ről, pp. 351–353.
- WRIGHT, T.—FLEISCHER, M. 1965: Geochemistry of the platinum metals. — *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1214-A.

R u b í d i u m

- BOROVIK-POMANOVA, T. F.—SOSIEDKO, A. F. 1960: A kolai pegmatit telérek berilljének Rb-tartalma. (oroszul) — *Geokhimiya*, 1. pp. 31–36.
- HORSTMAN, E. L. 1957: The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12. 1/2. pp. 1–28.
- HURLEY, P. M. 1968: Absolute abundance and distribution of Rb, K and Sr in the Earth. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32. pp. 273–283.

- KÜHN, R. 1963: Rubidium als geochemisches Leitelement bei der lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen. — Neues Jahrb. f. Min. Monatsh. 5.
- TAUSZON, L. V.—STAVROW, O. D. 1957: A Rb geokémiája granitoidokban. (oroszul) — Geokhimija, 1. 8. pp. 699—703.

R é n i u m

- CAPITANT, M. és munkatársai 1963: High rhenium content of a molybdenit from Kipushi. — Compt. Rend. 257. pp. 3443—3444.
- FLEISCHER, M. 1959: The geochemistry of rhenium with special reference to its occurrence in molybdenite. — Econ. Geol. 54. 8. pp. 1406—1413.
- FLEISCHER, M. 1960: The geochemistry of rhenium. Addendum. — Econ. Geol. 55. pp. 607—609.
- KALININ, S. K.—SCHERBA, G. N.—FAIN, E. E. 1971: The Re/Mo ratio in hydrothermal formations. — Intern. Geochemical Congress, Moscow, Abstracts. p. 330.
- MORRIS, D. F. G.—FIFIELD, F. W. 1961: Rhenium content of rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 25. 3. p. 232.
- NODDACK, J.—NODDACK, W. 1931: Die Geochemie des Rheniums. — Zeitschr. Phys. Chem. V. A. 154. pp. 207—244.
- PAGANELLI, L. I. 1963: On rhenium content of molybdenite of Mount Malat and other Italian molybdenites. — Geochim. Cosmochim. Acta, 27. 4. pp. 401—404.
- POPLAVKO, E. M.—MARCHUKOVA, I. D.—ZAK, S. SH. 1962: A Djezkazgani telepek rénius ásványai. (oroszul) — Dokl. Akad. Nauk SSSR, 146. pp. 433—436.
- TISCHENDORF, G.—LIMPACK, W.—UNGETHÜM, H. 1968: Beitrag zur Geochemie des Rheniums. — Geologie, 17. 10. pp. 1208—1218.
- ZHIROV, K. K.—IVANOVA, G. F. 1959: A rénius eloszlása különböző genetikai típusú molybdenitokban. (oroszul) — Geokhimija, 6. pp. 518—523.

R i t k a f ö l d f é m e k

- ALEKSIJEV, EL. 1966: On the composition of the rare earth assemblages in igneous rocks. — Geochemistry Intern. 3. pp. 126—130.
- ANDERSON, A. L. 1958: Genetic aspects of the monazite and columbium bearing rutile deposits in northern Lemli Country, Idaho. — Bull. Soc. Geol. Amer. 69. 12. p. 1530.
- BORODIN, L. S.—BARINSZKI, R. L. 1961: A ritka földfémek összetétele az ultrabázikus kőzetek pyroklorjában és a karbonátokban. (oroszul) — Geokhimija, 6. pp. 486—492.
- FLEISCHER, M.—ALTSCHULER, Z. S. 1969: The relationship of the rare-earth composition of minerals to geological environment. — Geochim. Cosmochim. Acta, 33. pp. 725—732.
- GERASIMOVSKIJ, V. I. 1959, 1960: Geochemistry of rare earth elements. — Intern. Geol. Rev. 1. pp. 72—79. és Zeitschr. f. Angew. Geol. 6. 2. pp. 53—58.
- GINSBURG, A. I.—GORGEVSKY, D. J. 1957: A pegmatitok és a ritka földfémek viszonyairól. (oroszul) — Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Geol. 6. pp. 14—29.
- GOLDBERG, E. D.—SCHMIDT, R.—KOIDE, M.—SMITH, R. H. 1963: Rare earth concentrations in the marine environment. — Trans. Amer. Geophys. Un. 44. 1. p. 70.
- GOLES, G. G. 1968: Rare-earth geochemistry of pre-Cambrian plutonic rocks. — XXIII. Intern. Geol. Congress, Prague, 6. pp. 237—249.
- HASKIN, L. A.—GEHL, M. A. 1962: The rare earth distribution in sediments. — J. Geophys. Res. 67. pp. 2537—2541.
- HASKIN, L. A.—WILDEMAN, T. R.—FREY, F. A.—COLLINS, K. A.—KEEDY, C. R.—HASKIN, M. A. 1966: Rare earth in sediments. — J. Geophys. Res. 71. pp. 6091—6105.
- HEINRICH, E. W. 1958: Economic geology of the rare-earth elements. — Mining Mag. (London) 5. pp. 265—273.

- HEINRICH, E. W. *és munkatársai*, 1960: Relationships between geology and composition of some pegmatitic monazites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19. 3. pp. 222–231.
- JEFFERY, P. G. 1967: Rare earth of green fluorite. A new source of europium. — *Nature* 215. pp. 496–497.
- LIAKHOVICH, V. V.—BARINSZKIJ, R. L. 1961: A granitoidok járulékos ásványainak ritka földfém-tartalma. (oroszul) — *Geokhimija*, 6. pp. 467–479.
- LUDWIG, G.—VOLLBRECHT, K. 1957: Die allgemeinen Bildungsbedingungen der litoralen Schwermineralkonzentrate. — *Geologie*, 6. 3. pp. 233–277.
- MINEEV, D. A. 1971: The statistical model of lanthanoid fractionation in the processes of endogenic mineral formation. — *Intern. Geochem. Congress, Moscow, Abstr.* p. 116.
- MURATA, K. J.—DUTRA, C. V.—DA COSTA, M. T. 1958: Composition of monazites from pegmatites in eastern Minas Gerais, Brazil. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16. pp. 1–14.
- MURATA, K. J.—ROSE, H. J.—CARBAN, M. K.—GLASS, I. J. 1957: Systematic variation of rare-earth elements in cerium-earth minerals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11. pp. 141–161.
- RHODEN (DE) CH. 1963: Métaux et composés des terres rares. — *Ann. Mines*, pp. 7–20.
- SZEMENOV, E. J. 1962: Ritka földfémek foszfátokban. (oroszul) — *Geokhimija*, 5. pp. 434–439.
- SZEMENOV, E. J.—BARINSZKIJ, R. L. 1958: A ritkaföldfémek összetételének sajátos jellege ásványaikban. (oroszul). — *Geokhimija*, 4. pp. 333–341.
- TAYLOR, S. R. 1960: The abundance of the rare earth elements in relation to their origin. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19. 2. pp. 100–112.

Antimon

- ESSON, J.—STEVENS, R. H.—VINCENT, E. A. 1965: Aspects of the geochemistry of arsenic and antimony exemplified by the Skaergaard intrusion. — *Mineral. Mag.* 35. p. 88.
- ONISHI, H.—SANDELL, E. B. 1955: Notes on the geochemistry of antimony. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8. pp. 213–221.
- QUIRING, H. 1945: Antimon. — *Die Metallischen Rohstoffe*, Stuttgart.
- TUNELL, G. 1964: Chemical process in the formation of mercury ores and ores of mercury and antimony. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28. pp. 1019–1037.

Szskandium

- BORISENKO, L. F. 1959: A szkandium eloszlása az eruptív kőzetekben az SSSR néhány masszívumában. (oroszul) — *Geokhimija*, 7. pp. 623–627.
- BORISENKO, L. F. 1963: Scandium, its geochemistry and mineralogy. — *The Consultants Bureau Enterprises*, New York.
- FRYKLUND, V. C.—FLEISCHER, M. 1963: The abundance of scandium in volcanic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 6. pp. 643–664.
- KALENOV, A. D. 1959: Types génétiques des gisements de scandium et leur importance industrielle. — *Prosp. et Protection du Sous-Sol*. 6. pp. 1–4.
- KALENOV, A. D. 1961: A szkandium dúsulásnak néhány sajátossága. (oroszul) — *Geokhimija*, 3. pp. 243–250.
- LEBEDEV, V. I. 1961: A Sc koncentráció egyik tényezője. (oroszul) — *Vestn. Leningr. Univ.* 16. 24. ser. Geol. i Geograph. 4. pp. 137–139.
- NORMAN, J. C.—HASKIN, L. A. 1968: The geochemistry of Sc. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32. pp. 93–108.
- OFTEDAL, I. 1943: Scandium in biotite as a geological thermometer. — *Norsk. Geol. Tidsskr.* Oslo. 23. p. 220.
- PARKER, R. L.—HAVENS, R. G. 1963: Thortveitite, associated with fluorite. — *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 475-B.

SCSERBINA, V. V. 1959: A Sc geokémiai eloszlását meghatározó tényezők. (oroszul) — *Geokhimiya*, 8. pp. 711—715.

S z e l é n

- BETHKE, P.—BARTON, P. B.—PAGE, N. J. 1958: Preliminary experiments on the distribution of selenium between coexisting sulphides. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 69. p. 1759.
- COLEMAN, R. G.—DELEVAUX, M. 1957: Occurrence of selenium in sulfides from sedimentary rocks of the Western United States. — *Econ. Geol.* 52. 5. pp. 499—527.
- DAVIDSON, D. F. 1963: Selenium in some oxidized sand-stone-type uranium deposits. — *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1162. C. p. 33.
- LEUTWEIN, F.—STARKE, R. 1957: Über die Möglichkeit der geochemischen Prospektion auf Selen, untersucht am Beispiel des Kupferschiefers und des Tilkeröder Erzbezirks. — *Geologie*, 6. 4. pp. 349—378.
- LUTRELLE, G. W. 1959: Annotated bibliography on the geology of selenium. — *Geol. Surv. Washington, Bull.* 1019-M. pp. 867—972.
- MILLER, J. T.—BYERS, H. G. 1937: Selenium in plants in relation to its occurrence in soils. — *Journ. of Agr. Res.* 55. p. 59.
- MOGAROVSKIJ, V. V. 1963: A Re és Se viszonya a Kadzharan-telep molibdenitjében. (oroszul) — *Geokhimiya*, 6. pp. 566—569.
- PALEJ, J. P. 1957: Termés szeléndúsulás a pirites ásványok oxidációs zónájában. (oroszul) — *Geokhimiya*, 7. pp. 640—641.
- ROCKENBAUER, W. 1960: Zur Geochemie des Selens in ostalpinen Erzen. — *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 7. 3. pp. 149—185.
- SARGENT, J. D. 1955: Selenium. — *U. S. Bur. Mines. Inf. Circ.* 7690. p. 25.
- TISCHENDORF, G. 1959a: Zur Frage der Bildung von Selenanreicherungen auf Lagerstätten. — *Neue Hütte*, Berlin, 1. pp. 19—21.
- TISCHENDORF, G. 1959b: Zur Genesis einiger Selenidvorkommen, insbesondere von Tilkerode in Harz. — *Freiberger Forsch. C.* 69.
- VAKHRUSEV, V. A.—DOROSH, V. M. 1966: Selenium and tellurium distribution in sulfide ore deposits of the Altay-Sayan region. — *Geochemistry Intern.* 3. pp. 1076—1081.

Ón

- AHLFELD, F. 1958: Zinn und Wolfram. — *Die metallischen Rohstoffe, ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung.* 11. Stuttgart.
- BARSUKOV, V. L. 1957: The geochemistry of tin. — *Geochemistry*, 1. pp. 41—52.
- BARSUKOV, V. L.—PAVLENKO, L. I. 1956: Granitoidok őntartalmáról. (oroszul) — *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 109. 3. pp. 589—592.
- BORCHERT, H.—DYBECK, J. 1959—1960: Zur Geochemie des Zinns. — *Chemie d. Erde.* 20. pp. 137—154.
- KRAFT, M. 1962: Ein Beitrag zum Nachweis primärer Dispersionshöfe am Beispiel einer Zinnerkundungsbohrung im Raum Mühlleithen (Erzgebirge). — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 12. pp. 617—621.
- LITTLE, W. M. 1960: Inclusions in cassiterite and associated minerals. — *Econ. Geol.* 55. pp. 485—509.
- LUGOW, S. F. 1967: Die wissenschaftliche Grundlagen der Sucharbeit auf Zinn. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 13. pp. 536—543.
- OTTEMANN, J. 1940: Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. (Doktorarbeit) — *Zeitschr. f. Angew. Miner.* 3. pp. 142—169.
- OZEROV, I. M. 1937: A sztannometria, mint prospektációs módszer. (oroszul) — *Razved. Nedr.* 24.
- SAINSBURY, C. L. 1969: Tin resources of the world. — *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1301.
- SMITH, J. D.—BURTON, J. D. 1972: The occurrence and distribution of tin with particular reference to marine environments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36. pp. 621—630.

- STUMPFL, E. F. 1963: Einige neue Ergebnisse zur Geochemie der Zinnlagerstätten. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh. Abh. A. 4. pp. 88–95.
- TISCHENDORF, G. 1969: Über die kausalen Beziehungen zwischen Granitoiden und endogenen Zinnlagerstätten. — Zeitschr. f. Angew. Geol. 15. pp. 333–342.

T a n t á l

- BUTLER, J. R.—THOMPSON, A. J. 1962: Ta in the granite G-1. — Geochim. Cosmochim. Acta, 26. pp. 516–517.
- GINSBURG, A. J. 1956: Certain features of the geochemistry of tantalum and types of tantalum enrichment. — Geochemistry, 3.
- GOTTFRIED, D.—DINNIN, J. I. 1965: Distribution of tantalum in some igneous rocks and coexisting minerals in the Southern California batholith. — U. S. Geol. Survey, Prof. Paper, 525-B. pp. 96–100.
- KUZMENKO, N. V. 1961: A csillámok szerepe a tantál koncentrációiban. (oroszul) — Dokl. Akad. Nauk SSSR, 140. 6. p. 1411.
- PARKER, R. L.—FLEISCHER, M. 1968: Geochemistry of niobium and tantalum. — U. S. Geol. Surv. Washington, Prof. Paper, 612. p. 43.

T e l l u r

- DENNIS, W. H. 1962: Tellurium, its recovery properties and uses. — Mining. Mag. 106. 3.
- LAKIM, H. W.—THOMPSON, C. E.—DAVIDSON, D. F. 1963: Tellurium content of marine manganese oxides and other manganese oxides. — Science, pp. 1868–1869.
- MANDARINO, J. A. 1962: Tellurium minerals from Moctezuma, Sonora Mexico. — Geol. Soc. Amer. New York, Spec. Pap. 68. p. 223.
- PSENICHNIJ, G. N. 1961: A tellúr megjelenési módja és eloszlásának sajátosságai a szulfidos ásványokban. (oroszul) — Geokhimiya, 8. pp. 693–702.
- SCSERBINA, V. V. 1937: A Te geokémiájának fontosabb jellemzői. — Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol. pp. 965–981.
- THOMPSON, R. M. 1949: The telluride minerals and their occurrence in Canada. — The Amer. Mineral. 34. 5–6. pp. 342–383.

T a l l i u m

- AHRENS, L. H. 1945: The geochemical relationship between Tl and Rb in minerals of igneous origin. — Trans. Geol. Soc. S. Afrika. 48. pp. 207–231.
- BOROVIK-ROMANOVA, T. F.—SOSEDKO, A. F. 1960: A Tl és Rb aránya a pegmatitos telérek ásványaiban Kola félszigetén, színképelemzési eljárással. (oroszul) — Geokhimiya, 1. pp. 31–36.
- BROOKS, R. R.—AHRENS, L. H. 1961: Some observations on the distribution of thallium, cadmium and bismuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 23. 1/2. pp. 100–115.
- DUNIN, E. A.—BARKOVSKAJA, I. 1961: Tl a Kaukázus érceiben és ásványaiban. (oroszul). — Geokhimiya, 8. pp. 684–692.
- IVANOV, V. V. 1959a: Tallium az Ural endogén telepeiben. (oroszul) — Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 112. 5. p. 883.
- IVANOV, V. V. 1959b: A tallium sajátosságai különböző korú érlelőhelyeken. — Ritka Elemek Intézete Munkái, 3.
- IVANOV, V. V.—VOLGIN, V. JU. 1959: A tallium geokémiájának néhány vonása és lelőhelyeinek típusai. — Ritka Elemek Intézete Munkái, 3.
- MORRIS, D. F. C.—KILLICK, R. A. 1960: Silver and thallium contents of rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 19. 2. pp. 139–140.
- SHAW, D. M. 1952: The geochemistry of Tl. — Geochim. Cosmochim. Acta, 2. p. 118.

- SHAW, D. M. 1957: The geochemistry of gallium, indium, thallium. A review. — *Physics and Chemistry of the Earth*. 2. pp. 164–211.
- SIEDNER, G. 1968: Distribution of alkali metals and thallium in some South-West African granites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32. pp. 1303–1315.
- VOSKRESENSZKAJA, N. T. 1959: Adatok a Tl és Rb geokémiájához eruptív kőzetekben. (oroszul) — *Geokhimiya*, 6. pp. 495–504.
- ZLOBIN, B. I. 1958: A Tl geokémiája alkáli kőzetekben. (oroszul) — *Geokhimiya*, 5.

U r á n, t ó r i u m

- ADAMS, J. A. S. 1955: The uranium geochemistry of Lassen Volcanic National Park, California. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8. 1/2. pp. 74–96.
- ADAMS, J. A. S.—KENNETH, OSMOND, J.—ROGERS, J. J. W. 1959: The geochemistry of thorium and uranium. — *Physics and Chemistry of the Earth*, 3. pp. 288–348.
- ADLER, H. A. 1963: Concepts of genesis of sandstone-type uranium ore deposits. — *Econ. Geol.* 58/6. pp. 839–852.
- BALLA Z. 1967: Az uránércesedés és a kőzetek színe közötti összefüggés vizsgálata. — *Földt. Közl.* 97. pp. 127–143.
- BALLARD, TH.—COUCLIN, QU. E. 1955: The uranium prospector's guide. — New York.
- BELL, K. G. 1963: Uranium in carbonate rocks. — *U. S. Geol. Surv.* 474-A. Prof. Pap. 7519.
- BRASSENS, A. 1962: Note sur le gisement d'uranium dans les sables oligocènes de Saint-Pierre. — *Bull. Soc. Géol. Fr.* 4. 4. pp. 602–606.
- COPPEN, R.—JURAIN, G. 1966: Considerations générales sur la distribution de l'uranium dans les roches granitoides. — *Geol. Rundschau (Stuttgart)* 55. pp. 427–436.
- EVERHART, D. L. 1954: Origin of Uranium deposits; a progress report. — *Mining Eng.* 6. 9. pp. 904–907.
- FRONDEL, J. W.—FLEISCHER, M. 1955: Glossary of uranium and thorium minerals. — *U. S. Geol. Surv. Circular.* 1009. F.
- FÖLDVÁRI A. 1948: A magyarországi radioaktív anyagkutatás földtani és kőzettani vonatkozásai. — *Földt. Int. Évi Jel. Beszámoló*, 10. pp. 35–54.
- FÖLDVÁRI, A. 1952: Geochemistry of radioactive substances contained in the Mecsek Mountains. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 1. pp. 37–48.
- GEFFROY, Y.—SARCIA, J. A. 1957: Origin possible de certains filons uranifères français. — Report of Meeting Symposium on Geochemistry. Paris, 22–24. July, 1957.
- GRANGER, H. C.—ROUP, R. B. 1962: Reconnaissance study of uranium deposits in Arizona. — *U. S. Geol. Surv. (Washington) Bull.* 1147-A. p. 54.
- GRIMBERT, A. 1964: La prospection géochimique de l'uranium. — *Chronique des Mines d'O. M.* 326. p. 32.
- HARLESS, E. 1962: Zur Bildung von hydrothermalen Uranlagerstätten. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* B. 8. 9. pp. 480–481.
- HARSMAN, E. N. 1962: Alteration as a guide to uranium ore, Shirley basin, Wyoming. — *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 450-D. pp. 8–10.
- HEIDE, F. 1961: Über den Urangehalt der Tektite. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* 7. 1–2. pp. 105–107.
- HEIDE, F.—PROFT, G. 1960: Zur Geochemie des Urans. — *Chemie d. Erde*. 20. pp. 1969–1982.
- HEIER, K. S. 1963: Uranium, thorium and potassium in eclogitic rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27. 8. pp. 849–860.
- HEINRICH, E. W. M. 1956: Radioactive pegmatite deposits. — *Canad. Mining Journ.*
- HENDERSON, P.—MACKINNON, N. H.—GALE, N. H. 1971: The distribution of uranium in some basic igneous cumulates and its petrological significance. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35. pp. 917–926.
- JEDWAB, J. 1962: Dégâts radioactifs naturels dans des matériaux asphaltiques uranifères. — *Bull. Soc. Belg. Géol. Paleontol. Hydrol.* 71. 3. pp. 487–496.

- JOBIN, D. A. 1962: Relation of the transmissive character of the sedimentary rocks of the Colorado Plateau to the distribution of uranium deposits. — U. S. Geol. Surv. Washington, Bull. 1124. p. 151.
- LARSEN, E. S.—GOTTFRIED, D. 1960: Uranium and thorium in selected suites of igneous rocks. — Amer. J. Sci. 258-A. pp. 151—169.
- LOUW, J. D. 1954: Geological age determinations Witwatersrand uranites using the lead isotope method. — Trans. Geol. Soc. S. Afr. 57. pp. 1—22.
- MIHOLIC, S. 1954: Genesis of the Witwatersrand gold-uranium deposits. — Econ. Geol. 49. pp. 537—540.
- MOREAU, M.—POUGHON, A.—PUIBARAUD, Y.—SANSELME, H. 1966: L'uranium et les granites. — Chronique des Mines, 34. No. 350.
- NEL, L. T. 1959: Uranium and thorium in the Union of South Africa. — Chronique des Mines d'O. M. 27. 279. pp. 325—331.
- ROBERTSON, D. S. 1962: Thorium and uranium variations in the Blind River ores. — Econ. Geol. 57. 8. pp. 1175—1184.
- ROGERS, J. J.—RICHARDSON, K. A. 1964: Thorium and uranium contents of some sandstones. — Geochim. Cosmochim. Acta, 28. 12. pp. 2005—2012.
- ROSHOLT, J. N. 1961: Late Pleistocene and recent accumulation of uranium in ground water saturated sandstone. — Econ. Geol. 56. 2. pp. 423—430.
- ROUBAULT, M. 1958: Geologie de l'uranium. — Paris.
- SZALAY S.—FÖLDVÁRI A. 1951: A kőzetek radiológiai vizsgálata. — MTA Term. Tud. Oszt. Közl. 1. 1. pp. 60—72.
- VIRÁGH K.—VINCZE J. 1967: A mecseki uránérclelőhely képződésének sajátosságai. — Földt. Közl. 97. pp. 39—59.
- ZESCHKE, G. 1956: Prospection von Uran- und Thoriumerzen. — Stuttgart.

V a n á d i u m

- BOWERS, H. E.—SHAVE, D. R. 1961: Heavy minerals as guides to uranium-vanadium ore deposits in the slick rock district, Colorado. — U. S. Geol. Surv. Bull. 1107. B.
- DURAND, G. 1958: Contribution à l'étude du gîte de vanadinite d'Herival. — Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. Paris 1—3. pp. 61—63.
- EVANS, H. T.—GARRELS, R. M. 1958: Thermodynamic equilibria of vanadium in aqueous systems as applied to the interpretation of the Colorado Plateau ore deposit. — Geochim. Cosmochim. Acta, 15. 1—2. pp. 131—149.
- FISCHER, R. P.—BOTINELLY, TH. 1960: Vanadium-uranium deposits of the Rifle-Creek Area, Garfield County, Colorado. — Geol. Surv. (Washington) Bull. 1101. p. 52.
- FISCHER, R. P.—OHL, J. P. 1970: Bibliography on the geology and resources of vanadium to 1968. — U. S. Geol. Surv. Bull. 1316.
- FISCHER, R. P.—STEWART, J. H. 1961: Copper, vanadium and uranium deposits in the sandstone — their distribution and geochemical cycles. — Econ. Geol. 56. 3. pp. 509—520.
- GARRELS, R. M. 1953: Some thermodynamic relations among the vanadium oxides and their relation to the oxidation state of the uranium ores of the Colorado Plateau. — Amer. Miner. 38. pp. 1251—1265.
- GREGOROVICZ, Z. 1959: Die geochemische Kennzahl V/Ni der Erdöle des Karpatenvorlandes. — Acta Geol. Ac. Sci. Hung. 6. 1—2. pp. 107—117.
- HOSTETLER, P. B.—GARRELS, R. M. 1962: Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures with special reference to sandstone-type uranium deposits. — Econ. Geol. 57. 2. pp. 137—167.
- LONGCHAMBON, L.—BLOCH, J. M.—DURAND, G. 1957: La montmorillonite dans la genèse de la vanadinite. — C. R. Ac. Sci. Paris, 244. 13. pp. 1799—1801.
- MILLSON, M. F.—MONTGOMERY, D. S.—BROWN, S. R. 1966: An investigation of the vanadyl porphyrin complexes of the Athabasca oil sands. — Geochim. Cosmochim. Acta, 30. pp. 207—221.

- NICOLINI, P. 1960: Recherches bibliographiques sur la géologie du vanadium. — *Chronique des Mines d'O. M.* 28. pp. 3—37.
- POMMER, A. M. 1957: Reduction of quinquevalent vanadium solutions by wood and lignite. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13. 1. pp. 20—28.
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1929: Das Otavi-Bergland und seine Erzlagerstätten. — *Zeitschr. f. Prakt. Geol.* p. 115.
- SCHNEIDERHÖHN, H. 1949: Das Vorkommen von Ti, V, Cr, Mo, Ni und einigen anderen Spurenelementen in deutschen Sedimentgesteinen. — *Neues Jahrb. f. Min. Abt. A.* 1—3. pp. 50—72.
- SHAVE, D. R. 1962: Localization of the uranmineral belt by sedimentation. — *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 450-C. pp. 6—8.
- SZALAY, S.—SZILÁGYI, M. 1967: The association of vanadium with humic acids. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31. pp. 1—6.
- TENYAKOV, V. A. 1965: The geochemistry of vanadium in bauxites. — *Geochim. Intern.* 2. pp. 553—558.
- WEEKS, A. D.—ROSS, D. R.—MARVIN, R. F. 1963: The occurrence and properties of barnesite $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new hydrated sodium vanadate mineral from Utah. — *Amer. Miner.* 48. 11. 12. pp. 1187—1195.
- WILLIAMSON, D. R. 1958: Notes on the geochemistry and economic concentration of vanadium. — *Colorado School of Mines, Miner. Industr. Bull. (Golden)*, 1. 4. p. 16.

V o l f r á m

- BÖJTÖSNÉ VARRÓK K. 1966: A wolfram előfordulása a Velencei hegységben. — *Földt. Int. Évi Jel.* 1964-ről.
- BYERS, F. M.—SAINSBURY, C. L. 1956: Tungsten deposits of the Hyder District, Alaska. — *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1024-F. pp. 123—140.
- CHAURIS, L.—LOUGNON, I.—MOUSSU, R. 1959: Présence de scheelite et de molybdenite dans le granite de Flamanville et son aureole de contact. — *C. R. Ac. Sci. Paris*, 249. 17. pp. 1691—1692.
- CHAURIS, L.—MOUSSU, R. 1958: Indices de wolfram, de cassitérite et de bismuth natif dans la région de Saint-Renan (Finistère). — *C. R. Ac. Sci. Paris*. 246. 16. pp. 2384—2386.
- DAVIS, S. G. 1961: Mineralogy and genesis of the wolframite ore deposits, Needle Hill Mine, New Territories, Hong-Kong. — *Econ. Geol.* 56. 7. pp. 1238—1249.
- GEFFROY, J. 1952: Présence du tungstène et du bismuth dans les indices minéralisés de Ribao. — *Soc. Géol. France, C. R.* 9—10. p. 154.
- GEFFROY, J. 1956: Découverte d'indices minéralisés en tungstène, molybdène, étain et bismuth dans le sud-est de la Corse. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 243. 18. p. 1336.
- HUMPREY, F. L.—WYATT, M. 1958: Scheelite in feldspathized granodiorite at the Victory Mine, Gabbs, Nevada. — *Econ. Geol.* 53. 1. pp. 38—64.
- JEFFREY, P. G. 1959: The geochemistry of tungsten with special reference to the rocks of the Uganda Protectorat. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16. 4. pp. 278—295.
- KURDJUKOW, A. A.—FEIRER, K. 1963: Scheelitvererzung in Skarnen des Exokontaktes des Bergener Granitmassivs. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 9. 2. pp. 57—61.
- LI, K.—WANG, C. J. 1955: Tungsten: its history, geology, ore dressing, metallurgy, chemistry, analysis, applications and economics. — *Amer. Chem. Soc. Monogr.* 94. (3rd edit.)
- MUKHERJEE, N. R. 1955: Geochemical exploration for tungsten, a simplified field technique. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 66. 12. p. 1706.
- SUPERCEANU, C. 1957: Contribution à la paragenèse de scheelite et de wolframite dans les gisements de minerais complexes de Baia Sprie. (románul) — *Rev. Min. Roman.* 8. 9. pp. 339—404.
- ZESCHKE, G. 1959: Neue und vermutete Wolframvorkommen im West-Himalaya. — *Neues Jb. Min. Monatschr.* pp. 121—133.

C i n k

- CAMBEL, B.—JARKOVSKY, J. 1966: On the character of Cu and Zn distribution in pyrites. — *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied. Bratislava*, 17. pp. 201—217.
- PANKRATZ, L. B.—KING, E. G. 1965: High-temperature heat contents and entropies of two zinc sulfides and four solid solutions of zinc and iron sulfides. — *U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest.* 6708.
- ROSMAN, K. J. R. 1972: A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36. pp. 801—820.
- SCOTT, S. D.—BARNES, H. L. 1972: Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36. 11. pp. 1275—1296.
- SKINNER, B. J.—BARTON, P. B.—KULLERUD, G. 1959: The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. A revision. — *Econ. Geol.* 54. pp. 1040—1046.
- WEDEPOHL, K. H. 1953: Untersuchungen zur Geochemie des Zinkes. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3. pp. 93—142.

C i r k ó n i u m

- BOWDEN, P. 1966: Zirconium in younger granites of Northern Nigeria. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30. pp. 985—993.
- BUTLER, J. R.—SMITH, A. Z. 1962: Zirconium, niobium and certain other trace elements in some alkali igneous rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26. pp. 945—954.
- BUTLER, J. R.—THOMPSON, A. J. 1965: Zirconium:hafnium ratios in some igneous rocks. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29. pp. 167—175.
- CHAO, E. C. T.—FLEISCHER, M. 1960: Abundance of zirconium in igneous rocks. — *Intern. Geol. Congr. Report of the 21st Session Norden*. (Volume of Abstracts.)
- COOLEY, R. A.—MARTIN, A. V.—FELDMAN, C.—GILLESPIE, J. 1953: The hafnium to zirconium abundance ratio and specific radioactivity of some ores. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3. pp. 30—33.
- DEGENHARDT, H. 1957: Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11. 4. pp. 279—309.
- FLEISCHER, M. 1955: Hafnium content and hafnium-zirconium ratio in minerals and rocks. — *U. S. Geol. Survey, Bull.* 1021-A.
- HOEHNE, K. 1957: Zirkonkristalle in Kohlenflözen. — *Chem. d. Erde*, 19. 1. pp. 38—50.
- LARSEN, L. H.—POLDERVAART, A. 1955: Statistical analysis of zircons in rocks. — *Bull. Soc. Geol. Amer.* 66. 12. pp. 1588—1589. 2.
- LARSEN, L. H.—POLDERVAART, A. 1957: Measurement and distribution of zircons in some granitic rocks of magmatic origin. — *Miner. Mag.* 31. pp. 544—564.
- MERTIE, J. B. 1958: Zirconium and hafnium in the Southeastern Atlantic States. — *Geol. Surv. Washington, Bull.* 1082-A. pp. 1—28.
- SCHROLL, E. 1968: Abundances of the chemical elements in the main rock types of the lithosphere in relation to a system of correlation. — Reprinted from: *Origin and distribution of the elements*. Pergamon Press, Oxford.
- SZEDERKÉNYI T. 1970: Jelentés a DK-Dunántúl ópaleozóos alaphegység ritkafémkutatási eredményeiről. — *MÁFI Adattár*.
- UNGETHÜM, H. 1961: Bestimmung des Zirkoniums in rezenten Seifen, Kaolinen, Schwermineralkonzentraten und anderen natürlichen Rohstoffen. — *Zeitschr. f. Angew. Geol.* 7. 8. pp. 422—426.
- ZIMMERLE, W. 1963: Eine Anreicherung von Zirkon und Monazit in der Kontaktzone des Rattlesnake-Granits, Südkalifornien. — *Neues Jb. Miner. Abh.* 100. 2. pp. 164—184.



