A RITKA ELEM DÚSULÁSOK FELISMERÉSÉNEK ALAPELVEI

IRTA

FÖLDVÁRINÉ VOGL M.

MAGYAR ÁLLAMI FÖLDTANI INTÉZET

1967

Lektorálta:

GRASSELLY GYULA

a föld- és ásványtani tudományok doktora

Szerkesztette:

SZABÓNÉ DRUBINA M.

GERGELYFFY L.-NÉ

BEVEZETÉS

A hiradástechnika, a reaktortechnika, az űrrepülés, a rakétatechnika és korunk egyéb vivmányai egyre fokozottabban igénylik a még néhány évtizeddel ezelőtt alig ismert; de napjainkban annál keresettebb ritka elemeket. Világszerte folyik ezeknek az elemeknek a felkutatása, bevetve az elméleti megfontolások és a gyakorlati módszerek összes fegyvereit.

A feladatok még újak, a problémák sok esetben még megoldásra várnak. Ha megismertük a gazdaságilag fontos ritka elemek geokémiai sajátságait, dúsulásuk tényezőit és körülményeit, akkor tudatosan keresheljük azokat a földtani és geokémiai körülményeket, melyek mellett esetleg számottevő dúsulásaikra találhatunk. Ezen kívül a fontosabb ritka elemek felkutatásának megkönnyítésére számon kell tartanunk az ismert fontosabb előfordulásaikat is mert ezáltal támpontot nyerünk a geokémiailag, teleptanilag hasonló, újabb előfordulásuk felismeréséhez.

Jelen munka első felében fent vázolt problémákkal foglalkozunk, a második részben pedig a ritkafémvizsgálatok korszerű laboratóriumi módszereit ismertetjük.

I. A RITKA ELEMEK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

A ritka elemek nem jelentenek kémiailag körülhatárolható elemcsoportot, a periódusos rendszer különböző oszlopaiban és soraiban találhatók. Fogalmi meghatározásuk az évtizedek folyamán történelmi fejlődésen ment keresztül, különösen, ha a ritka elemként való megjelölésük nem geokémiai alapon, hanem technikai alkalmazásuk alapján történt. Sok esetben ellentmondás is van a geokémiai értelemben vett ritka elemek fogalma és a gyakorlati felhasználásuk alapján "ritkának" mondott elemek között. Sokat emlitett példa erre az arany, mely földkéregbeli gyakorisága szerint a ritka elemek közé tartozik ugyan, de ezt a régi idők óta ismert és használt nemesfémet mégis szokatlannak tűnik ritka elemnek nevezni.

A ritka elem fogalma geokémiai értelemben szorosan összefügg az elem földkéregbeli gyakoriságával.

Általánosan elfogadott elv, hogy a 200 g/t klark értéknél kisebb földkéregbeli átlagelőfordulású elemek közül azokat tekintjük, szorosabb értelemben vett ritka elemnek, melyek jelentős helyi dúsulást nem mutatnak.

A ritka elemek 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 megközelitőleg forditva arányos a magtöltés (rendszám) hetedik hatványával.

A periódusos rendszer első 26 eleme között fordul elő az a 12 főelem, mely a földkéreg összetételében döntő szerepü. Ezek nagy gyakorisága magjaik jelentős stabilitására utal. A 27-es rendszámú elemtől a 83-as rendszámú elemig már mindössze csak 3 olyan elem fordul elő, melyek gyakorisága valamivel meghaladja a 200 g/t átlagértéket (Rb, Sr, Ba), a többi elem klarkja mind 200 g/t alatt marad. Ezen rendszám tartományon belül foglalnak tehát helyet csaknem az összes mellékelemek, illetve a bennünket érdeklő ritka elemek. A 83-as rendszámtól kezdve a mag stabilitása már olyan csekély, hogy az ennél magasabb rendszámú elemeknek nincs

stabil izotópja, vagyis ezek az elemek mind természetes radioaktivitást mutatnak.

Az általános magstabilitási irányelven kívül még több tapasztalati tényt használtak fel az elemek gyakoriságának értelmezésére. Így pl. az ODDO—HARKINS szabályt, amely a páros rendszámú elemek nagyobb elterjedésére mutat rá. Hasonló tapasztalati tény az, hogy a 4-gyel maradék nélkül osztható tömegszámú izotópok, az un. 4 q típusú izotópok a leggyakoribbak; a földkéreg felső részének kb. 86,5 %-át alkotják.

Az atommag szerkezetére, felépítésére, továbbá stabilitására vonatkozóan a legtöbb gyakorlati felvilágositást talán az ú.n. atomfizikai «mágikus számok» adják. Már mintegy 35 év előtt mutatott rá GÖEPPERT és MAYER arra, hogy az atommagok különösképpen stabilok, ha bennük a protonok, vágy neutronok száma:

2, 8, 20, 50 vagy 82,

illetve a neutronszám 126. Példa erre a $^{4}_{2}He$, a $^{16}_{8}O$, a $^{40}_{20}Ca$ 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 könnyuelem természetes izotópjainak ($^{6}_{3}Li$, $^{9}_{4}Be$, $^{10}_{5}B$ és $^{11}_{5}B$) viszonylagos instabilitása.

A könnyü atommagok két első termsorozatában a pályák telitettsége ugyanis a következőképpen irható fel:

Term	1s	2p
protonszám	2	6
neutronszám	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 $^{4}_{2}He$ és a $^{16}_{8}O$ stabil magoknak.

Ezzel szemben a $^{6}_{3}Li$, $^{9}_{4}Be$, a $^{10}_{5}B$ és a $^{11}_{5}B$ magok második héja telitetlen; közülük különösen kicsiny a berillium és a bór földkéregbeli gyakorisága (6 g/t, illetve 3 g/t). Ez azt mutatja, hogy a magnak a második héj telitetlenségéből származó instabilitása különösen akkor lép előtérbe, ha a héj telitettségéhez szükséges részecskéknek körülbelül csak 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 gyakoriságnál kisebb elterjedésu elemeit és gyakoriságuk csökkenő sorrendjében rendezzük őket, akkor túlnyomó többségben a harmadik nagyságrendi csoportba kerülnek (a közönséges hőmérsékleti határok között légnemü halmazállapotú elemeket a felsorolásból kihagytuk):

1/ 200 g/t -- 100 g/t földkéregbeli gyakoriságúak:
V, Zr, Cu, Rb
vagyis összesen 4 elem

2/ 100 g/t -- 10 g/t földkéregbeli gyakoriságúak:
Li, Co, Ni, Zn, Ga, Y, Nb, Sn, Cs, La, Ce, Nd és Pb
vagyis összesen 13 elem

3/ 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 besorelás, 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 lévő Ga-t, Nb-t stb. sokkal inkább ritka elemnek tekintjük, mint például a harmadik csoportban lévő Au-t és Ag-t.

Ahhoz, hogy egy elemet ritka elemnek tekintsünk, a földkéregbeli csekély átlagos gyakoriságán kivül az is szükséges, hogy ne képezzen telepszerű előfordulást, ne legyen jelentékeny helyi dúsulása, vagyis eloszlása viszonylag egyenletes

legyen. A helyi dúsulás különösen olyan elemnél lehet jelentékeny, mely hajlamos önnálló ásvány képzésére.

A szórt elemek rendszerint idegen ásványokban, helyettesités formájában, elemrejtésben, valamely képződményben adszorpció révén kötve, járulékos nyomásványként stb. fordulnak elő.

Mig az elemek általános gyakoriságát -- az előzőkben vázolt módon -- az atommagszerkezeti 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 tovább finomitó SZÁDECZKY-féle geofázis-rendszer szerint 200 g/t-nál kisebb klark-értékű elemek (a gáz halmazállapotú elemeket ismét mellőzve) a következőképpen csoportosithatók:

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 földek, Hf, Ta, W, Th, és U
litofil elemek: Li, Be, Cs, Rb
szedimentofil elemek: B, Br és J

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

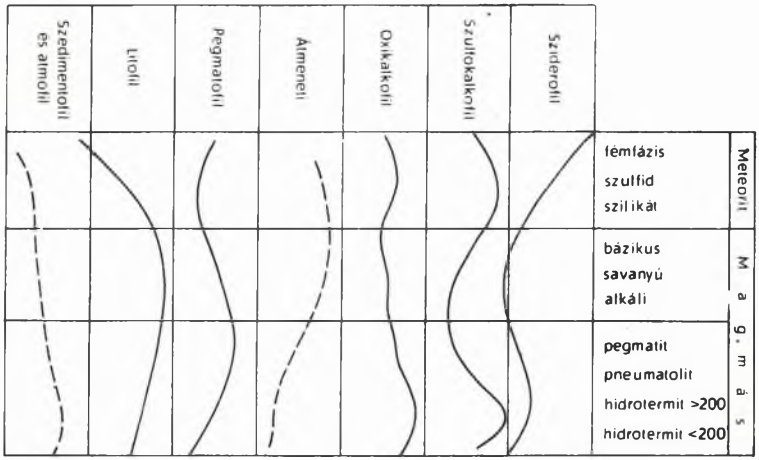
A mélyebb övekben dúsuló sziderofil és szulfokalkofil elemek gyakorisága a külső földkéregben természetszerűleg kicsi (vonatkozik ez különösen a platina - fémekre). Ez is egyik oka egyes ritka elemek földkéregbeli kis gyakoriságának.

SZÁDECZKY az elemcsoportoknak geofázisonkénti gyakoriságát szemléletesen ábrázolva, az egyes csoportok gyakorisági változását könnyen áttekinthetővé tette. (1. ábra)

Az eloszlási görbék lefutása újabb magyarázatot nyujt 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 jelentékenyen dúsulnak. Ez a megállapitás sem általános érvényü azonban, mert sok «ritka» elemnek van helyi dúsulása.

A «ritka elem»-ként való megjelölésre az elmondottak alapján tehát adottak az irányelvek, éles határt mégsem tudunk vonni a szoros értelemben vett ritka elemek és az esetenként «ritkának» minősülő elemek között. Főként az elem technikai hasznosithatósága, a keresettsége, az ehhez viszonyitott kis előfordulása és az ezekből kialakuló világpiaci ára, továbbá a konvenció az, ami eldönti, hogy a felsorolt elemek közül jelenleg melyeket tekintsük «ritkának». Mondandónkat talán SCSERBINA találó szavaival fejezhetnénk be: « . . . . . a ritka elem 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 továbbiak során általában figyelembe vesszük a 200 g/t földkéregbeli gyakorisági határ alatt maradó elemeket, tekintet nélkül a «ritkaság» nem egyértelmű meghatározására. Eltekintünk azonban azoknak a fémes elemeknek a tárgyalásától, melyek gyakoriságuk alapján ide tartoznának ugyan, de bányászatuk hosszú



1. ábra.

Az elemcsoportok geofázisok szerinti gyakorisága
SZÁDECZKY-KARDOSS E. nyomán

évszázadokra nyúlik vissza, igy a köztudat sem sorolja őket a «ritka» fémek közé. Ezek dúsulási körülményei, fontosabb előfordulásaik, ásványparagenezisük a klasszikus teleptani munkákban részletesen megtalálhatók (ilyenek pl. a Cu, Ag, Au, Hg, As, Sb stb.)

1. A RITKA ELEMEK FÖLDKÉREGBELI GYAKORISÁGÁNAK UJABB ADATAI

1960-ban a Koppenhágai földtani kongresszuson M. FLEISCHER és E. C. T. CHAO rámutattak arra, hogy a CLARKE és WASHINGTON által közzétett gyakorisági értékeket ismét revizió alá kell venni az újabb elemzési adatok figyelembe vételével. Felhivták a figyelmet a felmerülő nehézségekre, melyek főként abból adódnak, hogy egyrészt nagyon sok megbizható elemzés alapján minél pontosabban meg kell adni az egyes kőzettipusokban az átlagos elemelőfordulásokat, másrészt az igy nyert gyakorisági adatokat a földkéreg átlagára való átszámitásnál csak olyan arányban szabad figyelembe venni, amilyen arányban az egyes kőzettipusok a földkéregben valóban előfordulnak.

Az azóta eltelt három évben 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 megitélése szerint csak kőzetgenetikai szemléletünk (a régi Rosenbusch iskola szemléletének) gyökeres átalakulása után kezdhetünk eredményesen foglalkozni az adatoknak a földkéreg egészére vonatkoztatható átlagolásával.

Tekintsük tehát át a ritka elemek kőzettipusonkénti legújabb gyakorisági adatait anélkül, hogy részletesebb figyelmet forditanánk azokra a törekvésekre, melyek a földkéreg egészére való átszámitásra irányulnak.

a/ TUREKIAN és WEDEPOHL-féle (1961) gyakorisági adatok

TUREKIAN és WEDEPOHL az összegyűjtött gyakorisági adatokat három nagy képződménycsoport szerint rendezték: magmás kőzetek, üledékes kőzetek és mélytengeri üledékek.

Magmás kőzet cimszó alatt a csoportositást, illetve az irodalomban található értékek átlagolását ultrabázisos, bazaltos, gránitos és szienites kőzettipusra végezték el. A gránitos kőzettipuson belül megkülönböztették a nagy Ca tartalmú kőzeteket (ezek főleg a granodioritok) és a kis Ca tartalmú változatokat (ideális gránitok) (1. sz. táblázat).

Az üledékes kőzetek adatait három csoportba gyűjtve és átlagolva adják meg: agyagos, homokos és karbonátos kőzetek csoportja. Ezzel a beosztással a KAY - féle (1951) degradációs sorrendet követték.

A mélytengeri üledékek két főcsoportjának a karbonátos és az agyagos csoportot tekintik (2. sz. táblázat).

1. sz. táblázat

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

Elem	Ultrabázisos	Bazaltos	Ca-dús	Ca-szegény	Szienitek
	kőzetek		gránitok		
Li	0,X	17	24	40	28
Be	0,X	1	2	3	1
B	3	5	9	10	9
Sc	15	30	14	7	3
V	40	250	88	44	30
Co	150	48	7	1	1
Ni	2000	130	15	4,5	4
Cu	10	87	30	10	5
Zn	50	105	60	39	130
Ga	1,5	17	17	17	30
Ge	1,5	1,3	1,3	1,3	1
As	1	2	1,9	1,5	1,4
Se	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Br	1	3,6	4,5	1,3	2,7

Elem	Ultrabázisos	Bazaltos	Ca-dús	Ca-szegény	Szienitek
	kőzetek		gránitok		
Rb	0,2	30	110	170	110
Y	0,X	21	35	40	20
Zr	45	140	140	175	500
Nb	16	19	20	21	35
Mo	0,3	1,5	1,0	1,3	0,6
Ag	0,06	0,11	0,05	0,03	0,0X
Cd	0,X	0,22	0,13	0,13	0,13
In	0,01	0,22	0,0X	0,26	0,0X
Sn	0,5	1,5	1,5	3	X
Sb	0,1	0,2	0,2	0,2	0,X
J	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cs	0,X	1,1	2	4	0,6
La	0,X	15	45	55	70
Ce	0,X	48	81	92	161
Pr	0,X	4,6	7,7	8,8	15
Nd	0,X	20	33	37	65
Sm	0,X	5,3	8,8	10	18
Eu	0,X	8	1,4	1,6	2,8
Gd	0,X	5,3	8,8	10	18
Tb	0,X	0,8	1,4	1,6	2,8
Dy	0,X	3,8	6,3	7,2	13
Ho	0,X	1,1	1,8	2,0	3,5
Er	0,X	2,1	3,5	4,0	7,0
Tm	0,X	0,2	0,3	0,3	0,6
Yb	0,X	2,1	3,5	4,0	7,0
Lu	0,X	0,6	1,1	1,2	2,1
Hf	0,6	2,0	2,3	3,9	11
Ta	1,0	1,1	3,6	4,2	2,1
W	0,77	0,7	1,3	2,2	1,3
Au	0,006	0,004	0,004	0,004	0,00X
Hg	0,0X	0,09	0,08	0,08	0,0X
Tl	0,06	0,21	0,72	2,3	1,4
Pb	1	6	15	19	12
Bi	?	0,007	?	0,01	?
Th	0,004	4	8,5	17	13
U	0,001	1	3,0	3,0	3,0

2. sz. táblázat

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

Elem	agyagos	homokos	karbonátos	karbonátos	agyagos
	üledékes kőzetek			mélytengeri üledékek	
Li	66	15	5	5	57
Be	3	0,X	0,X	0,X	2,6
B	100	35	20	55	230
Sc	13	1	1	2	19
V	130	20	20	20	120
Co	19	0,3	0,1	7	74
Ni	68	2	20	30	225
Cu	45	X	4	30	250
Zn	95	16	20	35	165
Ga	19	12	4	13	20
Ge	1,6	0,8	0,2	0,2	2
As	13	1	1	1	13
Se	0,6	0,05	0,08	0,17	0,17
Br	4	1	6,2	70	70
Rb	140	60	3	10	110
Y	26	40	30	42	90
Zr	160	220	19	20	150
Nb	11	0,0X	0,3	4,6	14
Mo	2,6	0,2	0,4	3	27
Ag	0,07	0,0X	0,0X	0,0X	0,11
Cd	0,3	0,0X	0,035	0,0X	0,42
In	0,1	0,0X	0,0X	0,0X	0,08
Sn	6,0	0,X	0,X	0,X	1,5
Sb	1,5	0,0X	0,2	0,15	1,0
J	2,2	1,7	1,2	0,05	0,05
Cs	5	0,X	0,X	0,4	6
La	92	30	0,X	10	115
Ce	59	92	11,5	35	345
Pr	5,6	8,8	1,1	3,3	33
Nd	24	37	4,7	14	140
Sm	6,4	10	1,3	3,5	38
Eu	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Gd	6,4	10	1,3	3,8	38
Tb	1,0	1,6	0,2	0,6	6
Dy	4,6	7,2	0,9	2,7	27
Ho	1,2	2,0	0,3	0,8	7,5
Er	2,5	4,0	0,5	1,5	15
Tm	0,2	0,3	0,04	0,1	1,2

Elem	agyagos	homokos	karbonátos	karbonátos	agyagos
	üledékes kőzetek			mélytengeri üledékek	
Yb	2,6	4,0	0,5	1,5	15
Lu	0,7	1,2	0,2	0,5	4,5
Hf	2,8	3,9	0,3	0,41	4,1
Ta	0,8	0,0X	0,0X	0,0X	0,X
W	1,8	1,6	0,6	0,X	X
Au	0,00X	0,00X	0,00X	0,00X	0,00X
Hg	0,4	0,03	0,04	0,0X	0,X
Tl	1,4	0,82	0,0X	0,16	0,8
Pb	20	7	9	9	80
Bi	?	?	?	?	?
Th	12	1,7	1,7	X	7
U	3,7	0,45	2,2	0,X	1,3

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

b/ VINOGRADOV-féle gyakorisági adatok

VINOGRADOV 1962-ben a legújabb irodalmi adatokkal kiegészitve, átdolgozta 1956-ban összegyűjtött elemgyakorisági táblázatát.

Az egyes irodalmi adatokat oly mértékben vette figyelembe, mely megfelelt a vizsgálati módszer megbizhatóságának.

Az összehasonlitás megkönnyitésére táblázatunkban a VINOGRADOV-féle adatokat, melyeket a szerző eredetileg %-ban adott meg, g/t értékre átszámitva közöljük.

A 3. sz. táblázat utolsó oszlopában a földkéreg átlagát oly módon kivánta jellemezni, hogy a savanyu és bázisos kőzetekre nyert eredményeket 2:1 arányban vette figyelembe.

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

A közel egyidőben, de egymástól függetlenül megjelent gyakorisági értékeket néhány főbb képződményre vonatkozóan a 4. sz. táblázaton hasonlitjuk össze-

3. sz. táblázat

VINOGRADOV (1962) gyakorisági adatai g/t-ra átszámitva

Elem	Meteorkő chondrit	Ultrabázisos kőzetek (dunit)	Bázisos kőzetek (bazalt, gabbro)	Semleges kőzetek (diorit, andezit, stb.)	Savanyú kőzetek (gránit, granodiorit)	Üledékes kőzetek	2:1 savanyú bázisos
Li	3	0,5	15	20	40	60	32
Be	3,6	0,2	0,4	1,8	5,5	3	3,8
B	2	1	5	15	15	100	12
Sc	6	5	24	2,5	3	10	10
V	70	40	200	100	40	130	90
Co	800	200	45	10	5	20	18
Ni	13500	2000	160	55	8	95	58
Cu	100	21	100	35	20	57	47
Zn	50	30	130	72	60	80	83
Ga	3	2	18	20	20	30	19
Ge	10	1	1,5	1,5	1,4	2	1,4
As	0,3	0,5	2	2,4	1,5	6,6	1,7
Se	10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,6	0,05
Br	0,5	0,5	3,0	4,5	1,7	6	2,1
Rb	5	2	45	100	200	200	150
Y	0,8	--	21	--	34	30	29
Zr	30	30	100	260	200	200	170
Nb	0,3	1	21	20	20	20	20
Mo	0,6	0,2	1,4	0,9	1	2	1,1
Ag	0,09	0,05	0,1	0,07	0,05	0,1	0,07
Cd	0,1	0,05	0,19	--	0,1	0,3	0,13
In	0,007	0,016	0,22	--	0,26	0,05	0,25
Sn	1	0,5	1,5	--	3	10	2,5
Sb	0,1	0,1	1	0,2	0,26	2	0,5
J	0,04	0,01	0,5	--	0,4	1	0,4
Cs	0,1	0,1	1	--	5	12	3,7
La	0,3	--	27	--	61	41	49
Ce	0,5	--	4,5	--	100	51	70
Pr	0,1	--	4	--	12	5	9
Nd	0,6	--	21	--	46	23	37
Sm	0,2	--	5	--	9	6,5	8
Eu	0,08	0,01	1	--	1,5	1	1,3
Gd	0,4	--	5	--	9	6,5	8
Tb	0,06	--	0,8	--	2,5	0,9	1,9
Dy	0,35	0,06	2	--	6,7	4,5	5
Ho	0,07	--	1	--	2	1	1,7
Er	0,2	--	2	--	4	2,5	3,3
Tm	0,04	--	0,2	--	0,3	0,25	0,27

Elem	Meteorkő chondrit	Ultrabázisos kőzetek (dunit)	Bázisos kőzetek (bazalt, gabbro)	Semleges kőzetek (diorit, andezit, stb.)	Savanyú kőzetek (gránit, granodiorit)	Üledékes kőzetek	2:1 savanyú bázisos
Yb	0,2	--	2	--	4	3	3,3
Lu	0,035	--	0,6	--	1	0,7	0,8
Hf	0,5	0,1	1	1	1	6,	1
Ta	0,02	0,018	0,48	0,7	3,5	3,5	2,5
W	0,15	0,1	1	1	1,5	2	1,3
Au	0,17	0,005	0,004	--	0,004	0,001	0,004
Hg	3	0,01	0,09	--	0,08	0,4	0,08
Tl	0,001	0,01	0,2	0,5	1,5	1	1
Pb	0,2	0,1	8	15	20	20	16
Bi	0,003	0,001	0,007	0,01	0,01	0,01	0,009
Th	0,04	0,005	3	7	18	11	13
U	0,015	0,007	0,5	1,8	3,5	3,2	2,5
Te	0,5	0,001	0,001	0,001	0,81	0,01	0,001
Re	0,0008	--	0,0007	--	0,0006	--	0,0007

4. sz. táblázat

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

Elem	Ultrabázitok		Gránitok átlaga		Üledékek átlaga	
	Turekian Wedepohl	Vinogradov	Turekian Wedepohl	Vinogradov	Turekian Wedepohl	Vinogradov
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
Sc	15	5	10,5	3	6,1	10
V	40	40	66	40	62	130
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
Y	0,X	--	38	34	45	30

Elem	Ultrabázitok		Gránitok átlaga		Üledékek átlaga	
	Turekian Wedepohl	Vinogradov	Turekian Wedepohl	Vinogradov	Turekian Wedepohl	Vinogradov
Zr	45	30	168	200	114	200
Nb	16*	1*	20	20	7,5	20
Mo	0,3	0,2	1,2	1	6,6	2
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
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

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 jelzetteknél két nagyságrendnyi eltérés van a két összeállitás között. Különösen eltérnek a Ta adatai (két nagyságrenddel!).

Az üledékes kőzeteknél nagyságrendi eltérés ugyan már alig fordul elő, a VINOGRADOV-féle táblázat értékei azonban a legtöbb elemre vonatkozóan nagyobbak. Az eltérés oka valószinűleg az, hogy mig TUREKIAN--WEDEPOHL az adatok átlagolásánál a karbonátos kőzeteket vette nagyobb arányban számitásba a középérték kialakitásánál, addig VINOGRADOV inkább a nyomelemekben gazdagabb agyagos és homokos üledékeket szerepeltette nagyobb súllyal.

A gránitos kőzeteknél a legjobb az egyezés, ami érthető is, hiszen a gránitokra vonatkozó nyomelemvizsgálatok a legszámosabbak. Eltérés még leginkább a Sc-ra vonatkozó értékek esetében van, bár nagyságrendi különbség itt sem mutatkozik.

Különböző képződményekben megfigyelve a ritka- és nyomelemek eloszlását,

az elemeket két főcsoportba sorolták: az inkább savanyú kőzetekben dúsuló, és az inkább bázisos kőzetekben dúsuló elemekre.

Savanyú kőzetekben dúsulnak: Li, Be, B, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Cs, La, Ce (és a ritkaföldek), Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U.

Bázisos kőzetekben dúsulnak: Sc,* V, Co, Ni és a platinafémek.

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

2. A RITKA ELEMEK ELOSZLÁSÁRA VONATKOZÓ MEGFIGYELÉSEK

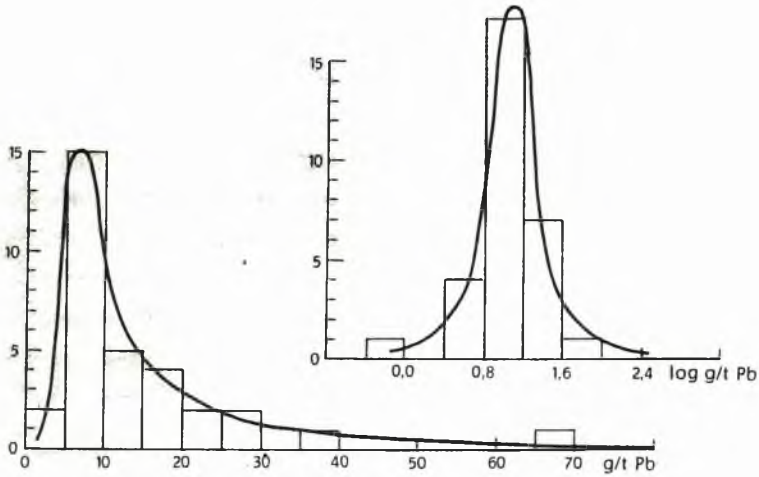
A statisztikai módszerek elterjedése a geokémiai kutatásban közelebb visz bennünket ahhoz, hogy a ritka elemek eloszlásának törvényszerűségeit egyes földtani képződményekben, illetve az egyes földtani egységekben megismerhessük.

Az elemeknek az egyes kőzettipusokban való eloszlása a geokémia irodalmában a legutóbbi évek egyik legvitatottabb kérdésévé vált. A vitaindító dolgozatot AHRENS irta 1954-ben. Gránit- és diabáz-mintákra 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 e két kőzettipusban. Megállapitotta, hogy az emlitett 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 (pozitiv dőlés). Ha azonban a gyakorisági görbe szerkesztésénél a koncentrációértékek helyett azok logaritmusát vette alapul, akkor normál eloszlást nyert.

Példaként bemutatjuk a Rb és Pb eloszlását (2. és 3. ábra), melyeket AHRENS (1954 a) az Ontario-diabázban és a kanadai gránitban vizsgált. A gyakorisági diagramok függőleges tengelyén az egyes értékközökre eső elemzési szám, vizszintes tengelyén pedig a gyakorisági értékek szerepelnek, g/t-ban.

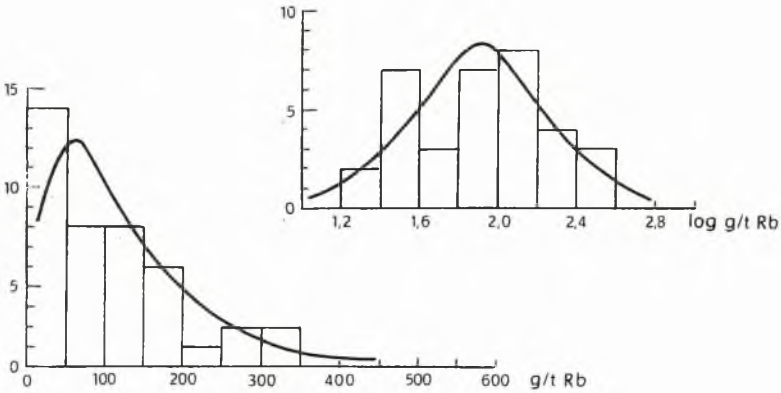
---

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



2. ábra.

A Rb eloszlása az ontarioi diabázban AHRENS (1954) szerint



3. ábra.

A Pb eloszlása a kanadai gránitokban AHRENS (1954) szerint

AHRENS e vizsgálatokból azt a következtetést vonta le, hogy az elemek egyes kőzéttípusonkénti eloszlása nem «normál», hanem «lognormál».

CHAYES (1954) AHRENS megállapitásaival nem értett egyet, mert a vizsgálatokból levont következtetések általánositását túlzottnak tartotta. A kőzetalkotó főelemek gyakorisági görbéje — véleménye szerint — nem minden esetben mutat pozitiv dőlést. Utalt továbbá arra is, hogy az aszimmetrikus gyakorisági diagramok sok esetben akkor is szimmetrikusakká válhatnak, ha nem a koncentrációk logaritmusait, hanem például a négyzetgyökeit ábrázoljuk a vizszintes tengelyen. A gyakorisági poligon azért válik szimmetrikussá a logaritmus alkalmazásával, mert az értékközök egyre inkább összesűrűsödnek. CHAYES szerint tehát AHRENS megfigyelése inkább aritmetikai, mint geokémiai jellegű.

MILLER és GOLDBERG (1955) is foglalkoztak AHRENS megállapitásaival. Kritikai megjegyzéseiket három pontban foglalták össze: 1/ a hisztogramok sokszor félrevezetők lehetnek, mert az önkényesen megválasztott beosztásközök nagysága befolyásolhatja a gyakorisági poligon alakját; 2/ az eloszlás normál jellegét nem egyedül csak 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 nem lehetséges az, hogy valamely anyag összes komponenseinek gyakorisági görbéin a maximum pozitiv irányú eltolódást mutasson. Ha pl. 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 (makro-elemek) nem vonatkozhat AHRENS eloszlási törvénye. Valóban, a legutóbbi időben maga AHRENS (1963) is talált néhány főelem esetében negativ maximumú eloszlási görbét.

AHRENS az ellenvetésekre válaszul közzétett dolgozataiban (1954b, 1957, 1963) egyre több példával támasztja alá az elemek «lognormál» eloszlását, JIZBA (1959) pedig elméleti okfejtéssel arra a megállapitásra jut, hogy az elemeloszlás nyomelemek esetében valóban megközeliti a lognormál eloszlást, de a főelemekre a törvény nem alkalmazható.

Az elemeloszlásra vonatkozó elméletek értékelésénél D. M. SHAW (1961) el-

sósorban földtani szempontokat tart szem előtt. Fontos megállapitásai, hogy a kőzetek elemeloszlására vonatkozó megfigyelések nem érvényesek egyes ásványokra, vagy érctelepek ércásványaira, továbbá az, hogy az elemeloszlás lognormál modellje feltétlenül másként alakul a főelemek, mint a «rejtett» nyomelemek esetében. SHAW másik lényeges megállapitása, hogy az elemek eloszlása másként alakul olyan kőzeteknél, melyek egynemü 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 irányitják. 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 kőzettipusoknál 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 általánositása azonban a kérdés túlságos leegyszerűsitését jelenti, ami nem minden esetben áll összhangban a természeti tényekkel.

Mint már emlitettük, 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 kőzettipusok esetében nem lehet a lognormál, illetőleg a POISSON-féle eloszlással jellemezni. Külön kell tehát foglalkozni a nyomelem-eloszlás földtani folyamatok (magmás differenciáció, metaszomatózis, felszini elváltozások stb.) által létrehozott változásával. Nyilvánvaló, hogy ezen változások fizikai—kémiai paraméterei befolyásolják a nyomelemek koncentrációit.

Az elemeloszlás szabályszerűségeinek vizsgálata gyakorlati szempontból is döntő, mert az elemeloszlás szabályszerűségeinek ismerete egyúttal rávilágithat a szabályszerű eloszlástól való eltérés körülményeire és lehetőségére is, ami jelen

esetben azon körülmények felismerésében áll, melyek mellett valamely hasznosítható ritkafém dúsulása bekövetkezhet.

II. A RITKA ELEMEK ÉS NYOMELEMEK DUSULÁSÁNAK TÉNYEZŐI

Az átlagos eloszlásnak megfelelő ritkafémkoncentrációk az esetek döntő többségében nem jelentenek gazdaságos kinyerésre érdemes koncentrációt. Keresni kell tehát azokat a kémiai, fizikai és földtani tényezőket, melyek az átlagos eloszlásnál nagyobb ritkafémkoncentrációkat eredményezhetnek és ilymódon esetleg iparilag is értékesithető dúsuláshoz vezetnek.

A dúsulást előidéző tényezők közül az alábbiakat kell elsősorban figyelembe vennünk:

1. izomorf helyettesités
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 megfelelő kézikönyvekre (pl. SZÁDECZKY-KARDOSS E.: Geokémia, 1955.)

1. IZOMORF HELYETTESITÉS

Az izomorf helyettesités a magas hőmérsékletű olvadékból történő kristályosodás esetében nagyobb jelentőségű, mint alacsonyabb hőmérsékleten — oldatokból — való kristályosodásnál, mert a csökkenő hőmérséklet korlátozza az izomorf helyettesités lehetőségét, tehát inkább a magmás folyamatoknál van szerepe, mint a kémiai üledékeknél.

Az izomorf helyettesités geokémiai fontosságát GOLDSCHMIDT és FERSZMAN tudatositották. A kristályrácsban valamely főelemet egy hozzá hasonló ionsugarú nyomelem kis mennyiségben helyettesithet.

GOLDSCHMIDT a helyettesitésnek három fajtáját különböztette meg:

a/ A z e l e m r e j t é s , vagy álcázás (camouflage) akkor lép fel, ha a főelem és nyomelem ionsugarának megegyezésén kivül vegyértékük is azonos. Tipusos példák erre a $Zr^{4+} \longrightarrow Hf^{4+}$, az $Al^{3+} \longrightarrow Ga^{3+}$, a $Si^{4+} \longrightarrow Ge^{4+}$, a $Rb^{+} \longrightarrow Tl^{+}$ helyettesitések.

b/ E l e m b e f o g á s (capture) akkor áll elő, ha a helyettesitő és helyettesitett elemek ionsugarai hasonlóak, de a helyettesitő 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 scandiumot, a kálium-ásványok pedig a báriumot és az ólmot.

c/ E l e m b e b o c s á t á s (admission) olyan helyettesités, amelynél az ionsugarak megegyező mérete mellett a helyettesitő nyomelem vegyértéke kisebb, mint a főelemé. Ez esetben a nyomelem a kristályrács kötéserősségét gyengiti, vagyis a rendszert energetikailag kiegyenlitetlenebbé teszi. Példa erre a magnézium-litium helyettesités magnéziumszilikátokban.

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

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

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

c/ Ha a helyettesitő ionok sugara közel megegyező, de töltésük különböző, akkor a nagyobb töltésű lép be előbb, mert ez nagyobb kötéserősséget eredményez.

GOLDSCHMIDT úttörő megállapitásai igen sok esetben összhangban voltak a megfigyelésekkel. Később azonban többen rámutattak arra (pl. FYFE 1951, RAMBERG 1952, SHAW 1953, SZÁDECZKY-KARDOSS 1955, RINGWOOD 1955), hogy a szabályok módositásra szorulnak, mert a GOLDSCHMIDT-féle szabály a kisebb rádiuszú, illetve nagyobb töltésü ionoknak a kristályosodás korai szakaszában történő felhalmozódására nem általánositható.

SHAW (1953) pl. a GOLDSCHMIDT-i szabályok módositását a binér (két kationt tartalmazó) rendszerek és a több kationt tartalmazó rendszerek esetében látná

szükségesnek.

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

AHRENS (1953) megkisérelte az ellentmondások magyarázatára az ionizációs potenciál fogalmát alkalmazni. Okfejtését a kémiai kötés fogalmának tisztázásával kezdte. Az ionos-, vagy kovalens kötés jelleg relativ 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» segitségével értelmezni lehet 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 helyettesitési törvényt igy módositotta:

«Ha két ugyanolyan vegyértékű és ugyanolyan sugarú ion épülhet be egy növekvő kristály szerkezetébe, akkor a nagyobb "elektromos intenzitású,, jut előbb a kristályhoz és igy előbb is lép be.»

SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) is figyelembe veszi a kovalens kötéseket, amikor azt javasolja, hogy a GOLDSCHMIDT-féle helyettesitési szabályok pontosabb megfogalmazásához az általa bevezetett fogalmat, a vegyületpotenciált használjuk fel, miután az elemhelyettesitések is a csökkenő vegyületpotenciál sorrendjében történnek. Mivel a magma kristályosodási differenciációs termékeinek sorrendjét a vegyületpotenciál fogalmával igen egybehangzóan sikerült értelmezni (SZÁDECZKY-GRASSELLY 1965), kellő számú kisérlet nyomán igazolódhat a helyettesitési szabály ilyen értelmű módositása is.

RINGWOOD (1955) az AHRENS-féle térfüggvény helyett alkalmasabbnak találja a PAULING által definiált elektronegativitás figyelembevételét. RINGWOOD ionos

kötésű ásványokat vizsgál és megállapitja, hogy ha egy ionkristályban olyan kationhelyettesités történik, melynél a két kation mérete és töltése is azonos, de a helyettesitő kation elektronegativitása nagyobb, ez azt eredményezi, hogy az ionos kötés mellett fokozódik a kötés kovalens jellege. A kötés ionos jellegét közelitően meghatározhatjuk az elektronegativitás különbsége alapján. A kovalens jelleg növekedése a kristály rácsenergiáját csökkenti, ami az olvadáspont csökkenésében is megnyilvánul. RINGWOOD néhány példáját az 5. sz. táblázaton mutatjuk be.

5. sz. táblázat

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

Vegyület	A kristály szerkezeti tipusa	A kation sugara	A kation elektronegativitása	A kristály olvadáspontja C°
KF	NaCl	1,33	0,8	880
AgF	NaCl	1,26	1,8	435
Na_2SO_4	Na_2SO_4	0,99	0,9	884
Ag_2SO_4	Na_2SO_4	1,26	1,8	652
CaO	NaCl	0,99	1,0	2572
MnO	NaCl	0,80	1,4	1650

Az elektronegativitás fogalmával RINGWOOD a diadochia szabályát igy módositotta: «Ha egy kristályban diadochia lehetséges két olyan elem között, melyek - nek elektronegativitása egymástól lényegesen különbözik, akkor a kisebb elektronegativitású fog a rácsba belépni, mert az képez ionosabb, tehát energetikailag stabilabb vegyületet.» Hasonló elektronegativitású elemek esetén a diadoch helyettesitést az eredeti GOLDSCHMIDT-féle szabályokkal jellemezhetjük.

A helyettesitő elemek periódusos rendszerbeli viszonylagos helyzete alapján SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) az izomorf helyettesitésnek három tipusát különbözteti meg:

«Koherens» helyettesitésről beszélhetünk akkor, ha a helyettesités a periódusos rendszer ugyanazon oszlopának elektronszerkezetileg rokon elemei között történik. Az ilyen elemek vegyértéke azonos, ionsugaraik között kicsiny az eltérés, ebből következik, hogy ionpotenciáljuk között sem különbözik lényegesen, tehát a helyettesités nem okoz jelentős változást a rácsenergiában. Ilyen helyettesitések: K ⟶ Rb, Ca ⟶ Sr, Hf, Nb ⟶ Ta, Mo ⟶ W, Al ⟶ Ga, Si ⟶ Ge stb.

A helyettesitések második fajtája az «inkoherens rejtés», mely akkor áll elő, ha a helyettesités a periodusos rendszer diagonálisan következő elemei között történik. Rendszerint ez esetben sincs nagy különbség az ionsugarak között, de a vegyérték különbözősége miatt az ionpotenciálok különbözők. Ilyen helyettesitésekre a következő példákat emlitjük: Zn ⟶ In, Mg ⟶ Sc, Zr ⟶ Ta, Ti ⟶ Nb, Nb ⟶ W. Ca ⟶ Y, Sr ⟶ ritkaföldek stb.

Ha a helyettesitő elemek a periodusos rendszerben egymástól távol esnek, akkor «erősebben inkoherens elemrejtés»-ről beszélhetünk. Ezek lehetnek izovalens és heterovalens jellegű helyettesitések; előbbire példa a $K^+ \longrightarrow Tl^+$ utóbbira a $K^+ \longrightarrow Pb^{2+}$ helyettesités.

Koherens elemrejtés esetében a helyettesitésnek elvileg nem lennének korlátai, a rejtett elem viszonylagos mennyiségének csak a magmában jelen lévő koncentrációja szab határt. Az ionkoherens elemrejtésre azonban az előbbi energetikai megfontolások vonatkoznak.

Helyettesités szempontjából a kisméretű 3 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 kristály-képzésben is komplex alakban vesznek részt. A komplexképző ionokra vonatkozóan RINGWOOD a következő szabályokat állitotta fel:

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

2/ A tetraéderes komplexet képező ionok beépülhetnek a szilikátrácsba, azonban a beépülésnek gátló tényezői is vannak, ezek a következők:

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 maradék-magmában feldúsulnak.

b/ minél nagyobb sugarú a központi kation, annál nehezebben léphet be komplexe a szilikátszerkezetbe. Azok a komplexek, melyek központi kationjának sugara nagyobb, mint a Si^{4+}-é, a maradék-magmában dúsulnak.

Az elmondottak magyarázata RINGWOOD szerint a következő: a/ Egy MO_4 típusú komplexben minél nagyobb az M kation töltése, annál kisebb a komplex eredő töltése; vagyis kisebb az ionos kötésenergiája s igy 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 emlitett komplexeken kivül inkább a maradék-magmában dúsul a GeO_4^{4-}, TiO_4^{4-}, SnO_4^{4-}, ZrO_4^{4-} és HfO_4^{4-} is.

Meg kell jegyezni, hogy az emlitett 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. Igy kerülhet például az apatit rácsába a Ca helyére Zr. Az ilyenfajta helyettesités azonban csak másodrendű jelentőségű.

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

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

Az SiO_4^{4-} komplex anion potenciálja mezoszilikát típusu szerkezetben: 1,40. Mindazok a tetraéderes komplexek, melyek potenciálja ehhez közel álló, vagy ennél nagyobb, könnyen belépnek a szilikátrácsba, amelyeké kisebb, azok a maradék-magmában dúsulnak. A RINGWOOD által emlitett példák esetében a komplex ani-

önpotenciálok GRASSELLY szerint a következők:

$PO_4^{3-} = 0,95$; $VO_4^{3-} = 0,89$; $TaO_4^{3-} = 0,87$; $AsO_4^{3-} = 0,92$;
$NbO_4^{3-} = 0,86$; $WO_4^{2-} = 0,59$; $MoO_4^{2-} = 0,59$; $SO_4^{2-} = 0,64$

vagyis anionpotenciáljuk lényegesen kisebb 1,40-nél.

RINGWOOD által a b/ csoportba sorolt komplex anionok potenciálértékei rendre a következők:

$GeO_4^{4-} = 1,21$; $TiO_4^{4-} = 1,16$; $SnO_4^{4-} = 1,15$
$ZrO_4^{4-} = 1,12$; $HfO_4^{4-} = 1,13$,

tehát ezek potenciálértékei sem érik el a SiO_4^{4-} komplexét — a nagyobb kation átmérő következményeképpen.

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

SCSERBINA (1960) — egy közös paragenezisű ásványtársaságot tanulmányozva — a ritka és nyomelemek diadoch helyettesitésének hét tényezőjét állapitotta meg:

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

2/ Közös paragenezisű ásványtársaságban a ritkaelem-eloszlás az anionok kémiai természetétől függ. Sőt még ugyanazon anion esetén is a felépités függvénye. Példaként megemlithető DE VORE (1955) megfigyelése, aki az olivinben (vas--magnézium nezoszilikát) sokkal kevesebb Sc-ot talált, mint a vele paragenezisben előforduló piroxénben (vas—magnézium inoszilikát).

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

3/ A ritka elemek belépése a kristályrácsba függ a rácstipustól is. Ezt dimorf ásványok példájával érzékeltethetjük legjobban: a piritben és a markazitban külön-

böző a ritkaelemtársaság. 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 kevéssé tisztázott.)

5/ Az ásvány genetikai körülményei között fontos szerep jut a környezet pH értékének. Ez is befolyásolja a ritka elem beépülését. Az apatitok Ca ionját helyettesitő ritkaföldfém-társaság jellege pl. jelentősen függ a környezettől. Alkáli kőzetek apatitjában a cézium-csoport tagjai vannak túlsúlyban, a gránitpegmatitok apatitjában inkább az yttrium-csoport tagjai gyakoriak.

6/ Olyan elemekre, melyek különböző oxidációs -- redukciós folyamatokban vesznek részt, diadoch helyettesitésnél 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. Igy például szulfidok jelenlétében a Ge, Tl, In oxidos állapotból szulfidos állapotba megy át.

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

Az itt emlitett 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 lévő nyomelemek megoszlanak a magma és az a és b ásvány között a megoszlási elv alapján:

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

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

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

K_a, K_b, K_{ab} matematikai állandók (megoszlási együtthatók), melyek első közelitésben függetlenek a nyomelemek magmabeli koncentrációitól. E 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 emlitett szerzők csak kvalitative tárgyalják. Tekintsünk egy háromfázisu 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 helyreállitásához 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 forditva 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 maradék-magmában dúsul.

VENDEL M. (1956) az egyes főelemek diadoch helyettesithetőségére valószinűségi összefüggéseket állapitott meg. Ionrácsok esetén, ha a kérdéses ionok vegyértéke azonos, a főelem helyettesithetőségének valószinűsége a $\underline{H}$ indexxel fejezhető ki:

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

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 (pl. az utómag - más fázisok valamelyikében) jelentősebb ritkaelem dúsulás léphet fel. A ritkaelem 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 elkülönithető 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:

I. Rács szerinti elrendeződés

a/ irányitott ránövés
b/ irányitott összenövés

II. Rácstól 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 diadoch helyettesités kritériumai.

2. ADSZORPCIÓ

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

DEVORE (1955) rámutatott az izomorf helyettesitések szabályainak ellentmondó, gyakran észlelt jelenségek okaira. A ritka fémek sokszor nemcsak a szabályos rácshelyekbe épülnek be, hanem abban idegen anyagként, vagy a felületen adszorpció

révén kötődnek meg. Az abszorpció és az adszorpció jelenségét DEVORE a következőképpen határolja körül:

Ha a járulékos anyag az ásványszerkezetbe beépül és kristálynövekedés közben a szerkezet kialakitásában is rendszeresen részt vesz, akkor abszorpció esete áll fenn. Az izomorf helyettesités 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 az adszorpció jelenségének értelmezéséhez nem kizárólagosan irányadók a kationoknak azon tulajdonságai, melyek az izomorf helyettesitést befolyásolták.

Tekintsük át először az adszorpció szerepét az olvadékból megszilárduló szilikátok esetében.

A szilikátos magmát első közelitésben ionos olvadéknak tekinthetjük; leggyakoribb kationja a Si^{4+} A szilikátkiválás SiO_4 tetraéderek kialakulásával kezdődik. A megszilárduló szilikát kristályosodási foka a hűlés sebességétől függ. Ha a hűlési sebesség olyan nagy, hogy az amikroszkópos részecskéknek nincs idejük a rendeződésre, akkor a keletkezett szilikát amorf lesz. WEIMARN (1925) ezt úgy fejezte ki, hogy az olvadék akkor 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 lévő 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 nagy mértékben 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 (pl. hajszálrepedések, belső üregek kialakulása, azok mérete, a kristályfelületek amikroszkópos vagy szubmikroszkópos szerkezete); függ továbbá az adszorbens poláros, vagy apoláros jellegétől, végül az adszorbeálandó anyaghoz való kémiai affinitásától is. Az üvegesen megszilárduló szilikátoknál tehát a legkisebb az adszorpció szerepe.

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

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

2/ Könnyebben adszorbeálódnak azok az ionok, melyek az adszorbens kristályrácsába is be tudnak épülni (itt lépünk át a DEVORE által abszorpciónak nevezett fogalomkörbe).

3/ Több vegyértékű ionok nagyobb mértékben adszorbeálódnak, mint a kisebb értékűek (ionpotenciál)

4/ Azonos vegyértékű ionok adszorpciós képessége liotróp sajátságaik sorrendjében változik.

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

Az adszorbensek ionmegkötő képességét az adszorbeált ionok abszolut mennyiségével jellemezhetjük. Számszerűen ezt a FREUNDLICH—BOEDEKER—OSTWALD -féle (az adszorpciós izotermákra vonatkozó) összefüggés adja meg:

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

ahol a az adszorbeált mennyiség, k az adszorpciós együttható, c az adszorpciós egyensulykor 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 (pl. Ca^{2+}-mal) helyet cserél a rácsszerkezet megváltozása nélkül. Az ilyen folyamatokat topokémiai átalakulásnak nevezik. Báziscsere esetében is döntő az ionok vegyértéke és liotrop 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, mig az olvadékkal érintkező ásványoknál ezek alárendelten jelentkeznek. Leginkább az üledékes ciklusban és a kolloid fázisban lejátszódó folyamatok esetében nagyjelentőségűek ezek az adszorpciós formák. Üledékekben kimutatható relativ ritkaelem 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 tünnek ki az üledékekben például az agyagásványok. Utóbbiak esetében a megoszlási együttható (TOMPKINS és MAYER nyomán) a következő:

$$K_d = \frac{fs}{(1-fs)} \cdot \frac{v}{M}$$

ahol fs az agyagon adszorbeált anyagmennyiség; (1 - fs) az anyag oldatban maradt frakciója; v az oldat térfogata ml-ben; M az agyag (ill. általában az adszorbens) tömege g-ban.

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

I. rendű felületnek tekinthető az ásvány külső felületén kivül a makroszkópos méretű belső üregek, hézagok felülete. II. rendű felület a szubmikroszkópos méretű hézagok, hajszálrepedések stb. felszine. III. rendű felület az amikrosz-

kópos méretű hézagok, csatornák felülete.

Az agyagásványok esetében, ahol a rétegrács sikjai 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 sajnos, a ritka elem adszorpcióra nem tér ki). Mégis, sok irodalmi adat alapján szerepük a ritka elemek viszonylagos feldúsításában közismert. Az agyagásványok közül legnagyobb adszorpcióképességű a montmorillonit, legkisebb a kaolinit. Ennek ellenére egyes esetekben bizonyos elemeket (pl. Li) a kaolinit köt meg legjobban (MACKENZIE 1963).

Ugyancsak a kolloidok poláris adszorpciójának körébe tartozik a természetben gélként kiváló kémiai csapadékok ritkafém-gyűjtő készsége. Az a tény, hogy a pozitív töltésű kolloid-csapadékok anionokat, a negatívok kationokat adszorbeálnak magyarázza azt, hogy a pozitív töltésű vashidroxidban gyakori az As, Se, Cr, V és Mo anionképző ionok dúsulása, ezzel szemben a negatív töltést hordozó mangánoxid-hidrátban általánosan ismert a Ba, Co, Li és Zn dúsulása. Sok esetben azonban e csapadékok olyan ritka elemeket is tartalmaznak, ami ezzel a dúsulási folyamattal nem értelmezhető. Nyilvánvaló tehát, hogy az előzőkben vázolt folyamatok nem választhatók élesen szét; az adszorpció, a DEVORE 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 (1960) kísérelte meg laboratóriumban reprodukálni. Tengervizben oldott, nyomnyi mennyiségű ritkafémet adszorbeáltatott vashidroxid- és mangándioxid-csapadékokon, montmorilloniton, apatiton, planktonon és tőzegiszapon. A különböző adszorbensek adszorpcióképességét a következő ritkafémekre vonatkozóan vizsgálta meg. Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Hg, Ag, Cr, Mo, W, V^{4+}, V^{5+}. 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 mangándioxidhidrát azonban e két fém esetében is kiváló adszorbensnek bizonyult. A planktonon a Hg és az Ag adszorbeálódott legjobban, ugyanakkor egyéb adszorbensek e fémeket jóval kisebb mértékben

vették fel. Cr és W legjobban mangándioxidhidráton adszorbeálódott, ezzel szemben a V^{4+} és a V^{5+} sokkal inkább a vasoxidhidráton kötődött meg. Meglepő volt, hogy a szerves adszorbensek a vanádiumot, különösen a V^{V}-ot (anion), viszonylag kis mértékben adszorbeálták. Ez arra mutat, hogy a vanádium ismert dúsulása a szerves anyagokban más tényezőkre vezethető vissza. Összegezve az adszorbensek viselkedését: ritkafémdúsitás szempontjából a leghatékonyabbnak a mangándioxid, — utána a vasoxidhidrát — csapadék mutatkozott.

Eddig főként csak a fizikai adszorpcióról beszéltünk, az oldatokból történő elemmegkötésnél azonban tipikusan kémiai jellegü adszorpció is előfordulhat, amit k e m o s z o r p c i ó n a k nevezünk. Termodinamikai szempontból e kettő között nincs elvi különbség, gyakorlati szempontból azonban lényeges eltérést ad az, hogy mig a fizikai adszorpció általában reverzibilis, addig a kemoszorpció gyakorlatilag nem, vagy legalábbis sokkal kisebb mértékben reverzibilis folyamat. Fizikai adszorpciónál az adszorpciós egyensúly beállása után adszorptivum-mentes oldószerrel hozva érintkezésbe az adszorpciós felületet, fokozatos deszorpció következik be, vagyis az adszorptivum az oldószerrel fokozatosan eltávolitható. Kemoszorpciónál a felületen 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.

Többkomponensü oldatban lejátszódó reverzibilis fizikai adszorpciónál a kromatográfiában ismert jelenség is előállhat: a komponensek szelektiv adszorpciója révén azok 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 oldószer a fokozatosan leoldott ionokat tovább szállitja, de a különböző komponenseket különböző sebességgel. Ilymódon, 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. RITKA ELEM DUSULÁS SZERVES ANYAGOKBAN

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

A szerves dúsulás főbb tényezői:

a) adszorpció szerves anyagokon

b) életfolyamatokhoz kötött elemdúsulás

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 tárgyaljuk.

a) Adszorpció szerves anyagokon

A kolloid méretű szerves adszorbensek jelentékeny mértékben köthetnek meg nyomelemeket. A szerves kolloidokon való komplexképződés a kémiai adszorpció jelenségkörébe tartozó fém-kelát képzés. A fém-kelát komplexek stabilitása függ a fém-ion 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 életfolyamata valószínűleg csak a Co, Ni és Mo dúsulásához járul hozzá.

b) Életfolyamatokhoz kötött nyomelem dúsulás

Régen ismeretes jelenség, hogy az élő szervezet életfolyamatai kapcsán bizonyos nyomelemeket dúsít. Így például baktériumok tevékenysége is okozhat nyomelem-dúsulást, de jól ismertek a klorofill, a hemoglobin, a porfirinek fém-kelát komplexei. Sok esetben e fémkomplexek képződését nem sikerült egyértelműen magya-

rázni. 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 lévő porfirinek nem minden esetben tartalmaznak vanádiumot; továbbá az is bebizonyosodott, hogy a jelenleg élő állati és növényi szervezetekben a V általában jelentékenyen nem dúsul, 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 kőszenekben dúsuló ritkafémek eredetére vonatkozóan az irodalomban található vélemények megoszlanak. GOLDSCHMIDT (1937) például a Ge-dúsulás értelmezésére azt a feltevést tartotta valószinűbbnek, 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 kőszenekben 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 (1954) megállapitásai szerint a növények különösen a következő nyomelemeket gyűjtik, illetve dúsitják: Zn, Mn, Li, Cu és Se. Mivel a mikroflóra igen gyorsan szaporodik, ezért ez a tényező jelentékenyen számba jöhet ritkafém dúsulás szempontjából.

KRAUSKOPF (1956), -- több szerző kisérleti adatai alapján, -- kilenc tengeri állatra vonatkozóan kiszámitotta 11 elem átlagos dúsulási tényezőjét. A dúsulási tényező azt a számot jelenti, mely megadja, hogy ezekben a szervezetekben hányszorosára nő az illető elem koncentrációja a tengervizben mérhető átlagos koncentrációval szemben. A nyert dúsulási tényezők átlagértékei a következők:

Ni	5 000	Mo	200
V	17 000	Cr	200
Zn	32 500	Co	>7 000

Ag	1 000-7 000	Cu	2 600
Pb	2 600	Cd	27 000-67 000
Bi	1 000		

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) kisérletet végeztek néhány nyomelem oxidjának oldhatóságára anaerob fermentáció hatásának kitett növényi anyagokban. A kinyert anyagban a fém komplexeket képezve, valódi (nem kolloid-diszperz!) oldat alakjában volt jelen. Az oldat komplexei stabilisak, 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.

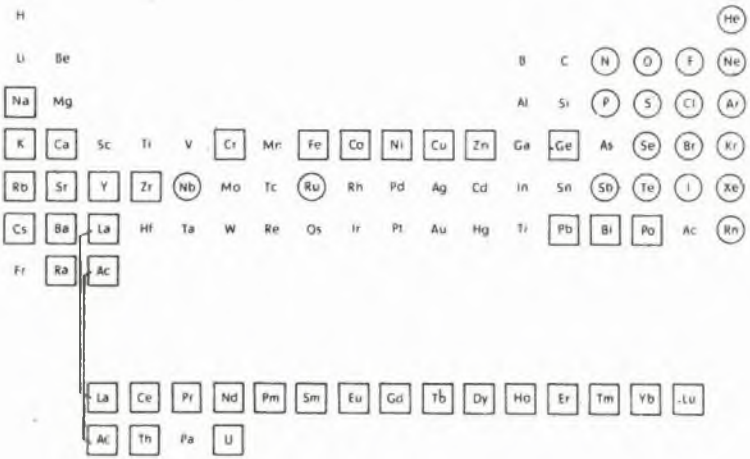
c) Szerves anyagok bomlásához kapcsolódó dúsulás

A szerves anyagok pusztulását kiséró bomlástermékek többféleképpen idézhetnek elő ritkafém dúsulást. A bomlás kapcsán keletkező kénhidrogén szulfidok alakjában lecsaphatja a közelbe kerülő fémeket. A szerves bomlás okozta pH-változás is előidézhet helyi ritkaelem dúsulást, ha az előálló pH-érték az illető elemre vonatkozó stabilitási tartományon kivül 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 előidézhet ritkaelem dúsulást, ezeket a tényezőket később, a következő alfejezetben foglaljuk össze.)

SZALAY S. és munkatársai 1951. óta foglalkoznak azzal a problémával, hogy a tőzegek huminsav tartalma mennyiben felelős a biolitokban tapasztalt U-dúsulásért. Megállapitásuk 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 urán dúsulás mechanizmusának laboratóriumi kisérletei után SZALAY S. és munkatársai más kationok dúsulásával kapcsolatban is vizsgálták a humuszsav adszorpciójának szerepét. Már az első kisérletek azt mutatták, hogy az $(UO_2)^{2+}$

kationhoz hasonlóan kötődik a Th^{4+} kation is, sőt a későbbi kvantitativ vizsgálatok szerint a Th^{4+} és a La^{3+} dúsitási tényezője kb. kétszer nagyobb, mint az $(UO_2)^{2+}$ ioné. A humuszsavak anionmegkötő képessége jelentéktelen. SZALAY S. és munkatársai saját vizsgálataik alapján (és más kutatók eredményeinek figyelembe vételével) a periódusos rendszerben megjelölték azokat az elemeket (a 4. sz. ábrán szegletes keretben) melyek humuszsavakon jól adszorbeálódnak, valamint azokat az elemeket, melyek humuszsavakon nem adszorbeálódnak. (4. sz. ábrán karikával jelölve). A többi elemre vizsgálataik még nem terjedtek ki.



4. ábra.

Az elemek adszorpció-képessége humuszsavakon SZALAY S. (1963) szerint

A dúsitási tényezők alapján a következő adszorpciós sorrend állitható fel:

$$Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow (UO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Y^{3+} \rightarrow La^{3+} \rightarrow Th^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$$

A dúsitási tényező főleg a 2, 3 és 4-értékü kationok esetében bizonyult jelentősnek.

A szerves folyamatok sokrétűsége idézi elő azt, hogy a szerves anyagot tartalmazó kőzetek -- különösen a szerves anyag tartalmú (égő) palák és a kőszenek -- viszonylag nagy nyomelemtartalmukkal tünnek ki.

4. KÉMIAI REAKCIÓK OKOZTA DÚSULÁS

A vizes oldatokban szállított ritkafémek bizonyos körülmények között kicsapódhatnak és ezáltal helyileg feldúsulhatnak. A kicsapódás oka sokféle lehet: hőmérsékletváltozás, idegen anionok, vagy kationok hatása, redoxpotenciál változás, pH-változás, stb.

Semleges vizes oldatban -- mint GOLDSCHMIDT is megállapította -- a kettőnél kisebb ionpotenciálú ionok oldatban maradnak, a közepes ionpotenciálú kationok viszonylag rosszul oldódó hidroxidokat képezve kicsapódnak (hidroxidos előfordulások); a hétnél nagyobb potenciálú ionok anionokat képezve szintén oldatban maradhatnak. Így például a Cr^{3+} ion, melynek ionpotenciálja 4,76 semleges közegben oldhatatlan hidroxidot képez, de a 11,5 ionpotenciálú Cr^{6+} ion kromát alakban oldatban maradhat. Hasonló az eset a 3-értékű vanádium (ionpotenciálja: 4,05) és az 5-értékű vanádium (ionpotenciálja: 8,48) eltérő viselkedésénél is.

Az 5. sz. táblázaton tüntettük fel a semleges vizes környezetben (7 körüli pH értékeknél) kation, vagy anion alakban oldható, továbbá az ugyanott hidroxid alakban kicsapódó ritkaelemeket, nyomelemeket.

5. sz. táblázat

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

5. sz. táblázat folytatása

ion	ionpotenciál	ion	ionpotenciál	ion	ionpotenciál
Pb^{2+}	1,67	Co^{2+}	2,78	Re^{7+}	12,5
Sr^{2+}	1,79	Co^{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		

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.

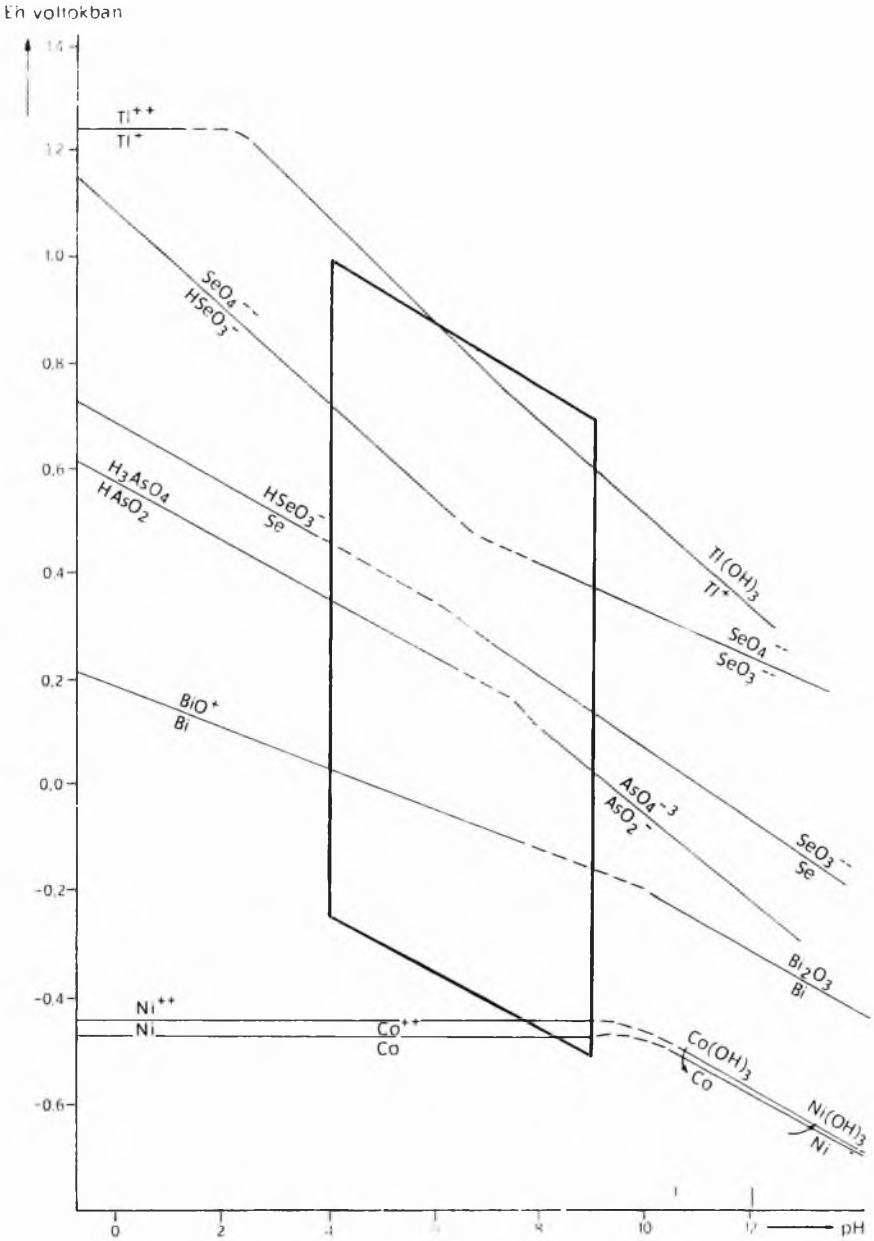
KRAUSKOPF (1955) kijelölte a változó vegyértékű ritka elemekre azokat a pH és Eh stabilitási tartományokat, melyeken belül az egyes elemek oldatban maradnak. Diagramjait LATIMER, HILDEBRANDT, MASON és BLUMER adatai alapján

szerkesztette. Néhány ritka elemre -- KRAUSKOPF nyomán -- az 5. 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 felszini körülmények között szokásos tartományt. Az egyes elemek oxidált és redukált alakja a folyamatos vonallal jelzett mezők határán 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 felszini körülményeket jelző paralelogrammát átszeli, annak mind oxidált, mind redukált formája előfordulhat a felszinen 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 szulfát képződést. Ez utóbbi oldhatatlan szulfátok kicsapódásában nyilvánul meg, amit a környezet pH-jának változása is jelentősen befolyásolhat. Széndioxid hatására is tapasztalható dúsulással járó kicsapódás, illetve a környezet pH-értékének olyan eltolódása, amely egyes komponensek oldódását vagy kicsapódását eredményezteti.

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



5. ábra.

A változó vegyértékü ritka elemek stabilitási tartományai a pH és Eh függvényében KRAUSKOPF nyomán

5. A DUSULÁS MECHANIKAI TÉNYEZŐI

A ritka elem dúsulások mechanikai tényezői főként a természetes vizek, folyóvizek, tengerek anyagszállitó, illetve anyaglerakó tevékenységével függnek összze. A körülmények kedvező együttese egyes ritka elemek gazdaságos kinyerésre érdemes dúsulásához, ún. t o r l a t o s előforduláshoz vezethet.

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

Torlatokban csak olyan ritka elemek dúsulása várható, melyek elemi állapotban, vagy valamely ásványuk révén az oldódásnak, mállásnak rendkivül ellenállók (nagy a vegyületpotenciáljuk). A viszonylag nagy fajsúly és nagy szemcseméret a torlatos dúsulás másik lényeges tényezője. Az ásványtörmelékek fajsúlya, szemcsemérete, továbbá a vizáram sebessége, a folyómeder iránya és alakja, a folyómeder lejtésszöge -- mint a torlatos telepképződés tényezői -- között matematikai összefüggés állapitható meg. Kis lejtőszögü, lassan áramló viz szélesen elterülő ásványtörmelék-takarót alakit ki, melynek egyes, fajsúly és szemcseméret szerint elkülönülő zónáiban várhatók az egyes ritkafémek. Nagy lejtőszögű, sebes vizfolyásból eredő torlatok kis kiterjedésű, de esetleg egyes ritkaelemekben különösen dús telepet hozhatnak létre.

Torlatokból főként termésaranyat, termés-platinát, monacitot, cirkont nyernek ki.

III. A JELENTŐSEBB RITKA ELEM DUSULÁSOK MEGISMERÉSE

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

Nem célunk itt az egyes elemek geokémiáját adni, erre vonatkozóan kitűnő hazai és külföldi szakkönyveink alapos felvilágosítást nyújtanak. Tárgyalásmenetünk ezért nem is követi a nyomelemek geokémiájának szokásos tárgyalási sorrendjét, inkább azt a gyakorlati célt tartottuk szem előtt, hogy áttekintő képet nyújtson egyes, meghatározott földtani és kőzettani 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 kell értelmezni dúsulásuk módját és részletesen meg kell ismernünk előfordulásuk körülményeit.

A magmás, a metamorf és az üledékes kőzetekben dúsuló ritkaelemek csoportját külön tárgyaljuk.

A magmás folyamatokkal kapcsolatosan dúsuló ritkaelemek közül először azokkal foglalkozunk, melyek dúsulása a gránitmagmatizmushoz kapcsolódik, majd később külön tekintjük át a bázisos kőzetekben dúsuló ritkaelemeket.

A fenti elvek szerint csoportosított ritkaelemek természetesen gyakran mutatnak jelentősebb dúsulást más folyamatok kapcsán is, ezért egyes elemek ismertetésére -- dúsulási fázisainak megfelelően -- több alkalommal is visszatérünk.

1. MAGMÁS FOLYAMATOKHOZ KAPCSOLÓDÓ RITKA ELEM DUSULÁSOK

a) A savanyú magmás kőzetekben dúsuló ritka elemek

E csoportban a következő ritkaelemeket tárgyaljuk: Li, Be, B, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Cs, La, Ce (és ritka földfémek), Hf, Ta, W, Tl, Bi, Th, U, Se és Te.

A gránitban, a gránit utólagos elváltozásai során, illetve a pegmatitos és pneumatolitos fázisban dúsuló nyomelemeket, végül a gránithoz kapcsolódó utómagmás ércesedésben dúsuló ritkaelem-csoportokat megkülönböztetve, további finomabb bon-

tást is alkalmazhatunk:

1/ gránitban, elváltozott gránitban és pegmatitban dúsulók: Li, Be, B, Rb, Cs, Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, Sn, W, (ritka földfémek), U, Th;

2/ utómagmás (főleg hidrotermális) ércesedéshez kötöttek: Ga, Ge, In, Tl, Cd, Bi, Se és Te.

L i t i u m

Dúsulás magmás kőzetekben

A litium dúsulása a gránitokban a bázisos kőzetekhez viszonyitva 50--100-szorosnak adódik. Az újabb vizsgálatok alapján nyilvánvalóvá vált, hogy az egyes gránitok Li-tartalma erősen különböző. Igy például a nyugat-texasi gránit Li tartalma 71 g/tonna, a hong-kongi gránité pedig 23 g/t (HORSTMAN 1957).

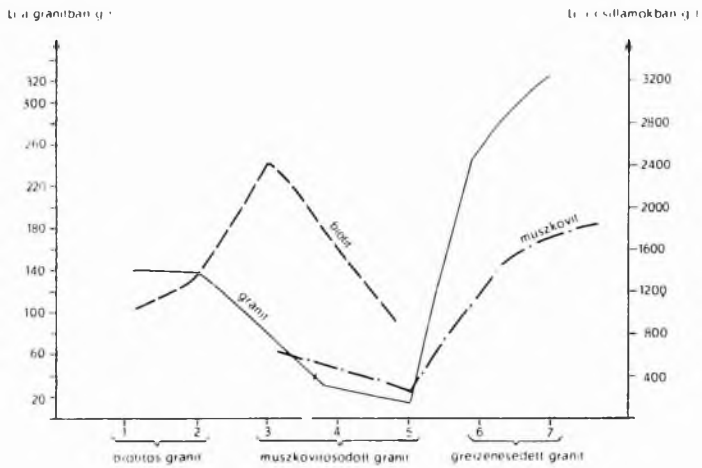
Már GOLDSCHMIDT vizsgálatai óta ismeretes az is, hogy a Li-nak a Mg-mal és a Fe^{2+}-mal szoros kristály kémiai kapcsolata van, amennyiben a Li^{+} hasonló ionsugara következtében a vas--magnézium szilikátokba izomorf helyettesitő elemként beépülhet. A gránit ásványai közül a Li fő hordozója a biotit, vagyis a Li ebben az ásványban a leggyakoribb izomorf helyettesitő. A Mg--Li helyettesités a GOLDSCHMIDT-féle elembebocsátás (admission) jelenségével magyarázható, mert hasonló ionsugarú, de nagyobb vegyértékű elemet kisebb vegyértékű elem helyettesit. Miután az ilyen folyamat általában a rácsenergia csökkenését eredményezi, bekövetkezésének termodinamikai valószinűsége csekély.

A biotitokban azonban a $Mg(O, OH)_6$ oktaéderekben a Mg-nak közvetlen, szoros kapcsolata van két OH-csoporttal (ez a kapcsolat pl. az amfibolokban és a piroxénekben lazább) ugyanakkor a Li erősen pozitiv jellege biztositja az OH-csoportokhoz való erős vonzódást, ami a biotitokban való helyettesitésnél kedvezően megvalósulhat. A biotitokban észlelt Li-dúsulást az is kedvezően befolyásolja, hogy ezek az ásványok általában a magma kristályosodásának későbbi szakaszában képződnek, amikor már viszonylag nagyobb az olvadék Li-tartalma.

SZÁDECZKY-KARDOSS (1955) a Mg--Li helyettesitést úgy értelmezni, hogy a valóságban $(Mg^{2+}, Fe^{2+}) \longrightarrow (Li^{+}, Al^{3+})$ kettős helyettesités történik. E helyettesités energetikailag indokolja a Li-nak a magma késői kristályosodási fázisaiban való jelentkezését.

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

A Li dúsulásának további tényezője az illó komponensek relativ dúsulása a granitoid maradék-magmában. 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 BEUS (1961) igen szemléletesen ábrázolta (6. ábra). Az ábrán jól látszik a kezdeti magasabb Li-érték, mely a biotittartalommal függ össze. A második -- az előbbinél jelentékenyebb -- dúsulás a greizenesedéssel függ össze. A szaggatott görbék mentén követhető a biotitok és muszkovitok Li-tartalmának változása a granitoid sorozatban.



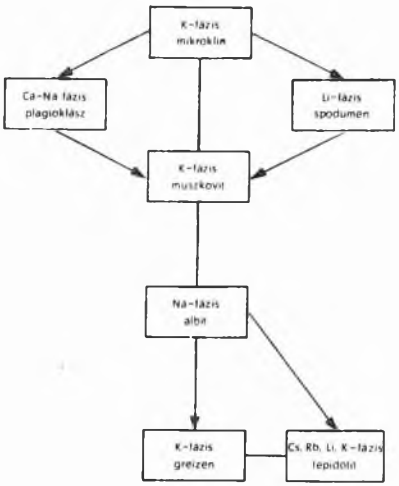
6. ábra.

A gránitok Li tartalmának változása BEUS (1961) nyomán

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

A. I. GINSZBURG (1960) vizsgálatai alátámasztják FERSZMANNAK a pegmatitok geokémiai fejlődésére vonatkozó elméletét. A pegmatitképződés különböző fá-

zisait GINSZBURG a 7. ábrán feltüntetett módon ábrázolta. Mint látható, a litium a pegmatitképződés két fázisában jelenik meg, a korai kristályosodási fázisban és az egyik utófázisban (metaszomatikus fázis).



7. ábra.

A pegmatitképződés fázisai A. I. GINSZBURG (1960) szerint

A Li ásványai

A pegmatitok legfontosabb litium-ásványai a következők:

<u>spodumen</u> (Li-piroxén), $Li_2O.Al_2O_3 4SiO_2$, elméletileg kb. 8 % Li_2O tartalommal
<u>lepidolit,</u> $K\ LiAl_2\ Si_4\ O_{10}(OH)_2$, elméletileg kb. 7,7 % Li tartalommal
<u>ambligonit,</u> (Li, Na) Al (PO_4) (F, OH) elméletileg kb. 10 % Li_2O tartalommal
<u>petalit,</u> $Al_2O_3\ Li_2O\ 8SiO_2$, elméletileg kb. 5 % Li_2O tartalommal
<u>trifillit-litiofillit sor</u> Li (Fe, Mn)PO_4, elméletileg kb. 9,5 % Li_2O tartalommal.

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

GINSZBURG szerint a két litium-fázisnak megfelelően két fő tipus, a spodumenes és a lepidolitos tipus különböztethető meg. A spodumenes tipusban, a leg-

gyakoribb Li-ásványt, a spodument mikroklin és kvarc kiséri. A petalit és az ambligonit is inkább a spodumenes fázisban gyakori. Ebbe a tipusba tartoznak a legfontosabb kanadai Li-előfordulások és az Egyesült Államok egyik fontos előfordulása (Kings Mountain), valamint a Kola félszigeti előfordulás. A lepidolitos tipus az albitizációt követő fázisban fordul elő. A lepidolitot gyakran kiséri topáz, kaszsziterit, niobit.

A lepidolitos tipusba tartoznak a dél-rodéziai (Bikita), délnyugat-afrikai (Karibib), az indiai, franciaországi, olaszországi (Elba sziget), a svédországi és norvégiai előfordulások. A lepidolitos tipusú pegmatitok, vagy lepidolitos-greizenes képződmények rendszerint a gránit-, vagy granodiorit-intruziók szegélyzónájában helyezkednek el. A Cseh-Szász Érchegységben (Cinovec = Zinnwald) a fő Li ásvány a zinnwaldit (vas-litium csillámféleség).

GINSZBURG és BERKHIN (1953) feltételezik, hogy a pegmatitos kőzetekben muszkovitból és biotitból metaszomatikus hatásra lepidolit képződhet. Ha a metaszomatózisnál a helyettesités nem tökéletes, akkor az előbb emlitett csillámok és a lepidolit heterogén keveréke állhat elő. M. D. FOSTER (1960) a Li-csillámok behatóó tanulmányozásakor az Al → Li és a Fe^{2+} → Li helyettesitések alapján a muszkovitból, illetve a sziderofillitből (a flogopit-biotit sor nagyobb Fe^{2+}- és kisebb Mg-tartalmú tagja) vezeti le a lepidolitot, a vas--litium csillámokat és a zinnwalditot.

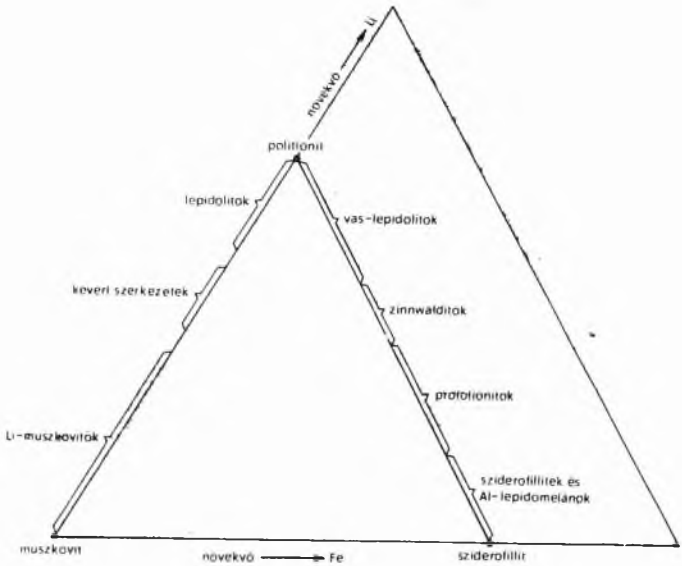
A két helyettesitési sort FOSTER a 8. sz. ábrán bemutatott módon szemléltette. A muszkovitból, illetve a sziderofillitből kiinduló izomorf sorok közös ideális szélső tagja a politionit.

A sorban a 3,3 %-nál kisebb Li_2O tartalmú tagok muszkovit szerkezetűek, mig 3,4-4,0 % Li_2O tartalom felett lepidolitszerkezet lép fel. A sorozat végén, az elméletileg maximális Li tartalmú tagban a Li_2O mennyisége 7,7 %.

FOSTER kristálykémiai vizsgálataihoz mintegy 80 aluminium-litium csillám és 45 vas-litium csillám elemzési adatát gyűjtötte össze az irodalomból. Ezek az elemzési adatok nemcsak az izomorf sorok felismeréséhez segitették hozzá, hanem ezek alapján bizonyos geokémiai korrelációkat is felismert.

A mi szempontunkból ezek a korrelációk igen lényegesek, mert ez a Li-csillámok felkutatásához is segitségül szolgálhat. A csillám-elemzésekben általánosan megfigyelhető, hogy a Li_2O növekedésével a F tartalom is nő, mig a SiO_2 és az Al_2O_3 tartalom csökken. A fluortartalom és az OH tartalom között forditott arány mutatko-

zik. Ezek az összefüggések azonban inkább csak korrelációknak mondhatók, mint arányoknak, vagy függvényeknek, mert több feltűnő kivétel is akad. Geokémiailag a Li-nak a F-ral való korrelációja a legfontosabb, mert alátámasztja azt a feltevést, hogy a pegmatitos-pneumatolitos folyamatokban együtt (LiF-ként) migrálnak.



8. ábra.

A Li ásványok izomorf sora FOSTER (1960) szerint

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

G. AUBREY (1963) nyomán a 6. sz. táblázatban mutatjuk be a főbb Li-ásványok előfordulását a világ fontosabb és termelés alatt álló pegmatitos-pneumatolitos Li-telepeiben.

6. sz. táblázat

ELŐFORDULÁS		ÁSVÁNY
Afrika Dél-Rodézia	Bikita Salisbury	lepidolit, petalit spodumen, ambligonit
DNy-Afrika	Karibib	lepidolit, petalit, ambligonit
Kongó	Manono	ambligonit
Délafrikai 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
Északamerika, USA	Kings Mountain	spodumen
Franciaország	Montebras	lepidolit, ambligonit
Német Demokr. Köztárs. és Csehszlovákia	Érchegység	zinnwáldit

A Li üledékes előfordulásaira (Searles Lake, Kalifornia, Kanada: hektorit) a megfelelő fejezetben még visszatérünk.

A Li -prospekció módszerei

A ritka elemek prospekciója az ércprospekció ismert geokémiai módszereitől rendszerint merőben eltérő feladat. Általában nemcsak a szekunder, hanem a primér diszperziós udvarok olyan mértékű kialakulásával sem számolhatunk, ami a prospekciót lehetővé tenné. A ritkaelem utáni kutatás megfelelő módszerét majdnem minden esetben az illető ritkaelem speciális előfordulási tipusa szerint kell módositanunk.

A litium pegmatitos-pneumatolitos előfordulásainak felkutatása első lépcsőben a terület pegmatitos-pneumatolitos elváltozásainak felkutatásában áll.

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

1. adott gránitos területen milyen módon lehet pegmatitos ásványosodás jelenlétére következtetni;
2. ismert pegmatit előfordulás esetén milyen módon lehet gyorsan meghatározni az ásványtársulást;
3. ismert ásványtársaságú pegmatitok esetében miként lehet azok relativ mennyiségét a különböző zónás kifejlődésekben megadni.

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

a) A spodumen tartalmú pegmatitok és a greizenes lepidolitos pegmatitok rendszerint a gránit- vagy granodiorit intruziók szegélyzónájában találhatók.

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

c) A Li mozgékony, könnyen kioldódó elem, igy bizonyos kedvező körülmények között lehet remény arra, hogy a pegmatittelep 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 kilúgzás miatt) külső megjelenésük, alakjuk és szinük megváltozik, s felismerésük nem könnyü. Röntgen diffraktométeres vizsgálattal a Li ásványok kimutatása általában lehetséges, jelenlétüket ezenkivül a Li analitikai meghatározásával is igazolhatjuk. A lepidolitot rendszerint Rb és Cs jelenléte is jelzi.

3. A harmadik probléma, a pegmatittelepek zónassága és a Li-tartalom zónák szerinti változása csak a telep részletes és rendszeres kőzettani, kémiai, szinképanalitikai, illetve röntgendiffrakciós vizsgálata alapján derithető fel.

A zónásság tanulmányozása egyébként nagyon lényeges a pegmatittelér genetikai problémái szempontjából, mivel a kristályosodási sorrendre utal, fontos továbbá a ritkaelemek koncentrációjában várható ingadozások szempontjából is.

A pegmatitok zónásságának fontossága egy nemrégen megjelent munkában közölt konkrét példából is kitűnik. MACHAIRAS (1963) guyanai pegmatittelérek zónásságát vizsgálta és megfigyelései a következők: A pegmatittelérek általában a gránit-masszivum és a palaköpeny érintkezésénél találhatók. A zónás szerkezetű pegmatitok általában nyomelemekben sokkal gazdagabbak, mint a nem zónás, homogén eloszlású pegmatitok. Valószinűnek tartja, hogy a zónás szerkezetű pegmatitok később keletkeztek, akkor, amikor a maradékmagma ritkaelem tartalma feldúsult. A guyanai pegmatitoknál a zónás tipusban 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 stb.; 3) a legbelső zónában a főbb ásványok: lepidolit, spodumen, albit, ambligonit, berill, niobotantalit, kassziterit, ritkaelemek: Li, Be, Nb, Ta, Sn. Ez a zóna a pegmatittelér középtáján, gyakran meg-megszakadó lencsesor alakjában jelentkezik.

Mindebből tehát látható, hogy a Li-prospekció a pegmatittelepen belül is csak rendszeres zóna vizsgálat révén adható meg.

A Li világgazdasági adatai

A litium iránti érdeklődés a második világháború után jelentősen megnövekedett. 1939-től 1953-ig az évi litiumtermelés 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. Feltűnhet az, hogy 1957-től kezdve a közölt világtermelési adatokban némi visszaesés mutatkozik. Ennek azonban valószinűleg az az oka, hogy a Li növekvő atomtechnikai jelentősége miatt a rávonatkozó termelési adatközlés éppen a legutóbbi években hiányos.

A litium keresettségét világpiaci ára is mutatja: 98 % Li_2O-t tartalmazó termék ára kilogrammonként kb. 28 dollár (1957).

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

A litiumnak körülbelül ötvenféle alkalmazási területe ismeretes. A termonukleáris technikában felhasználási jelentősége abban áll, hogy lassú neutronok hatására, Li^6 $(n\,\alpha)H^3$ magreakciója révén tricium gyártására lehet használni (hidrogénbomba). Másik lényeges szerepe a reaktortechnikában van, ahol hűtőanyagként használják. Kiváló neutronabszorbens tulajdonsága révén előnyösen alkalmazható az atomtechnika más területein is. A rakétaipar is alkalmaz litiumötvözeteket. A litiumot továbbá az üveg- és porcelánipar, a szerves vegyipar stb. is használja.

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

B e r i l l i u m

Dusulás mélységi magmás kőzetekben

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

1955-ig a berillium tartalmú pegmatitok voltak csaknem egyedülálló forrásai a világ berillium-szükségletének. Rendszerint csillámok, vagy litiumásványok bányászatának melléktermékeként állitották elő. Kézi válogatással rendszerint 10-12 % BeO tartalmú, dúsitott terméket lehetett a berill tartalmú pegmatitokból előállitani.

A Be^{2+} ion a kristályszerkezetekben rendszerint a Si^{4+}-t helyettesiti. BEUS (1961) rámutatott arra, hogy ezt a helyettesitést a vegyértékkülönbségek kiegyenlitésére rendszerint egy másik, nagyobb vegyértékű elem egyidejü belépése kiséri. Ezért a Be-helyettesitésekor gyakori a Ti, a Zr és a ritka földfémek beépülése a kristályszerkezetbe. RANKAMA és SAHAMA (1950) például a La jelenlétét a K-földpátokban K→La, Si→Be egyidejű kettős helyettesitéssel magyarázzák. A Li-hoz hasonlóan a Be esetében is a Be és Si vegyértékkülönbsége által okozott kedvezőtlen energia viszonyok 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 berillium ásvány a berill: $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$; amely főleg pegmatitokban fordul elő, de található kvarctelérekben, palákban, ritkán egyéb kőzetekben is. A berill zöld szinéről általában felismerhető, de van egy halvány zöldessárga, néha csaknem piszkosfehér szinű változata, melyet a gyakorlatlan szem nehezen ismer fel, vagy összetévesztheti kvarccal és földpáttal.

A természetes berill rendszerint tartalmaz Na, Li és Cs nyomokat is. Az ásvány átlagos berillium tartalma 10-14 %. A BeO tartalom nagyobb alkáliatartalom esetén kisebb. Az alkália tartalmú berillek szine rendszerint fakóbb, mint az alkália-menteseké. A berill még kb. 2 % vizet is tartalmaz, mely csak 800 C^o-on távozik el belőle, mégsem tekintik szerkezeti viznek, mert eltávozása nem jár szer-

kezeti változással.

A gyakoriságban második helyen álló berillium ásvány a helvin. Általános képlete: 3 BeO (Mn, Fe, Zn)O_3 SiO_2 (Mn, Fe, Zn)S.
A különböző arányu Mn, Fe és Zn helyettesitések révén a helvin sorozat különböző szélső tagjai állhatnak elő, igy a mangándús tag maga a helvin, a sorozat vasban gazdag tagjai a danalit és ritkábban előforduló, cinkben gazdag változata a genthelvin. Utóbbi ásványok BeO tartalma körülbelül a berillével azonos: 11-14 %. A helvin rendszerint kontakt metamorf 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 szórtan általánosan előfordul a gránitpegmatitokban, földpátos telérekben, sőt a legújabb vizsgálatok szerint Utah államban harmadidőszaki vulkáni tufákban is. Ezek gazdaságos kinyerésre alkalmas előfordulások. A bertrandit kimutatása röntgendiffraktométerrel rendszerint nehézségbe ütközik, mert a legerősebb, jellemző vonala a fluorit vonalával esik egybe, bertrandit tartalmu mintákban pedig a fluorit gyakori kisérő ásvány.

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

A gadolinitben a ritka földfémek mellett Be is gyakori. Előfordul ezenkivül a berillium még számtalan szilikátos, oxidos ásványban járulékos elemként, igy a gránitpegmatitok muszkovitja is gyakran tartalmaz berilliumot. Ezidőszerint azonban az ilyenfajta előfordulásoknak még nincs gyakorlati jelentősége.

Pegmatitos Be előfordulások

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

Nem minden pegmatittelep 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 berillium dúsulás.

DAVIES (1958) megfigyelése a litium és berillium pegmatitos előfordulásaiban bizonyos antagonizmusra mutatott rá. A Li-pegmatitoknak a berillium nem rendszeres kisérő eleme, de ha mégis jelen van, akkor a Be a litium-zóna 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) rámutattak 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 pegmatit tipusokban a Be-tartalmak a következők:

Nem albitosodott, ritkaföld fémeket és berillt nem tartalmazó pegmatitokban átlag 2-10 g/t Be;

Beril! tartalmú, de ritka földeket nem tartalmazó pegmatitokban átlag 10-25 g/t Be;

0,01-0,1 % berill tartalmú pegmatitokban átlag 15-57 g/t Be;

0,2-0,5 % berill tartalmú pegmatitokban átlag 100-250 g/t Be van.

Mindezek alapján DAVIES a Be előfordulásának átlagát a pegmatitokban 20 g/t-nak adja meg.

A DAVIES-féle megfigyelés lényegileg FERSZMAN (1940) pegmatit-fázisai, illetve pegmatit-tipusai alapján is várható.

A pegmatit fázisok elhatárolása a keletkezési hőmérséklet és nyomás alapján történik. Az ismert pegmatitelőfordulások e fázisok valamelyikébe besorolhatók. FERSZMAN a gránitmagma teljes fejlődéstörténetében a 800 C^o-os képződési hőmérséklettől a 100 C^o-os hidrotermális fázisig megkülönböztethető fázisokat A, B, ... K betűkkel jelölte a csökkenő hőmérséklet sorrendjében. A gránitok pegmatitos és pneumatolitos fázisához tartozó jellemző ásványos összetételeket FERSZMAN (1940) nyomán a 7. sz. táblázatban tüntetjük fel.

7. sz. táblázat

Hőmérsékleti fázisok	600 C^o pegmatitos (D)	500 C^o pegmatoidos (E_1F)	400 C^o pneumatolitos (F, G, H)	
ásványos összetétel	irásgránit, ortit, monacit, (Ti, Nb, Ta, ritka földek)	turmalin, csillám topáz, berill	Li-ásványok	Mangán ásványok, foszfátok

Mint 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 (7. ábra).

A berillium-dús 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.

1) a kontaktzónában akkor fordul elő kevés berill, ha a belső zónák berilliumban dúsak;

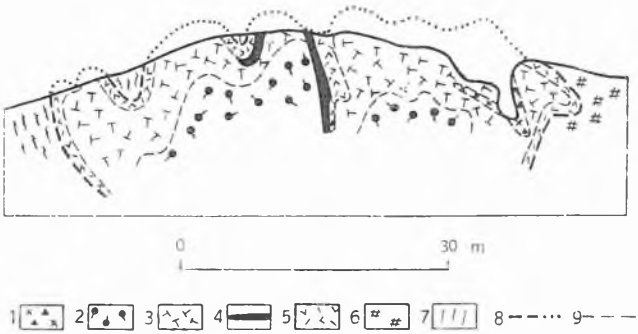
2) a külső zónában az előbbihez hasonló esetekben, de rendszerint valamivel nagyobb koncentrációban fordul elő a berill;

3) a középső zóna berillben a legdúsabb;

4) a pegmatit mag-zónája is csak akkor tartalmaz Be-ot, ha a középső zóna

berilliumban gazdag.

A 9. ábrán az egyik, kitermelés alatt álló dél-dakotai pegmatitelőfordulás földtani szelvényét mutatjuk be J. J. NORTON és munkatársai (1958) nyomán. A szelvényen két pegmatit-intruzió különböztethető meg, a berill a csillámban gazdag kontakt zóna belső fala mentén található. A berill zónát egy dúsan pertites zóna követi.



9. ábra.

Dél-dakotai berill tartalmu 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. pegmatit szegély, 9. pegmatit-kifejlődések határa

A Be egyéb előfordulásai

A berillium iránti fokozott érdeklődés a második világháború után arra késztette az Egyesült Államok kutatóit, hogy egyre több nem-pegmatitos berillium előfordulást találjanak. A kutatások 1948-1950 között folytak, az eredményekről WANNER, HOLSER, WILMARTH és CAMERON (1959) monografikus munkában számoltak be. A kutatás viszonylag kevés kitermelésre érdemes előfordulást eredményezett. A vizsgált berillium előfordulásokat úgy értékelték, hogy gazdasági szempontból a pegmatitos előfordulásokon kivül egyes berill tartalmú kvarctelérek, vagy helvin tartalmú kontakt képződmények jöhetnek számitásba. Coloradoban (Lake George) kitermelésre érdemesnek mutatkozott egy berill tartalmú kvarctelér. E telér a berillen kivül kis mennyiségű fluoritot, galenitet, szfaleritet, bertranditot, szideritet, kal-

kopiritet is tartalmazott. Másutt wolfram tartalmú kvarctelérben találtak berillium tartalmú ásványokat. New Mexicoban (Iron Mountain) egy kontakt-metamorf eredetű előfordulásban helvin dúsult fel kitermelhető mennyiségben.

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

A Be előfordulása savanyú vulkáni tufákban

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

Noha a berillium a tufákban eléggé szórtan fordul elő, mégis néhol több méter szélességű sávokban gazdaságos kinyerésre szóba jöhető mennyiségű berillium - dúsulást találtak. Ezekben a sávokban a berillium tartalom 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, mangánoxidok stb jelenléte állapitható meg.

A Be-dúsulás, valamint a F, Mn, Fe, továbbá kis mennyiségű egyéb nyomelem-tartalom létrehozását magmás eredetű oldatok hatásának tulajdonitják. A berilliumdúsulás, -- megállapitásuk 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 tevékeny - ség utóhatásával hozzák kapcsolatba a ritkafémhozó oldatok fellépését.

A Be prospekció módszerei

Annak ellenére, hogy a berillium kimutatása szinképelemzéssel nem okoz nehézséget, mégis a hasznositható berillium előfordulások keresése -- az elem viszonylag csekély földkéregbeli mennyisége, és egyéb geokémiai, földtani tényezők miatt -- nem bizonyult egyszerü feladatnak.

Láthattuk azt, hogy pl. a zónás pegmatitokban is külön meg kell keresni a berill tartalmú zónákat, s egyéb előfordulásoknál is igen alaposan át kell vizsgálni dúsulás lehetőségeit.

JEDWAB (1957) a gránittesten belüli ércesedés helyének meghatározására tett megállapitásai közt a Be-dúsulásra vonatkozóan az alábbiak szerepelnek: Az ércesedett zónában a biotitok Be tartalma kisebb a földpátokénál; az ércesedett zónán kivül ez az arány a biotit javára megfordul.

Számszerü adat az elmondottak jellemzésére:

A Be tartalom átlaga (g/t)

	biotitjában	földpátjában
ércesedett gránit	12,5	42,0
ép gránit	33,8	14,5

Ez tehát azt jelzi, hogy az ércesedett zóna felkutatásához célszerü a gránit kőzetkomponenseinek Be tartalmát külön-külön meghatározni.

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

BUTKEVICH és GURVICH (1960) arra hivja fel a figyelmet, hogy a pneumatolitos-hidrotermális wolfram--molibdén ércesedést gyakran kiséri finomszemcsés

berill is. A kérdés behatóbb vizsgálata arra is rávilágitott, hogy az ilyenfajta 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 hasznositható t figyelmen kivül hagytak, mert esetleg éppen itt található a Be ipari értékű koncentrációja. A nem-pegmatitos előfordulású berillium ásványok általában igen finom szemcsések és földpáttal, kvarccal könnyen összetéveszthetők, igy makroszkóposan nem ismerhetők fel. Kutatásuk tehát csak igen nagyszámú minta szinképvizsgálatával, vagy kémiai elemzéssel képzelhető el.

1958-ban az Egyesült Államokban neutronaktivációs eljárást dolgoztak ki a Be kimutatására, ennek segitségével nagy területeket viszonylag rövid idő alatt lehet Be tartalomra megvizsgálni.

Az új eljárás alkalmazásával több esetben sikerült már a legutóbbi években új berillium előfordulást találni, illetve a régebben ismert előfordulásokat területileg kiszélesiteni. A terepvizsgálatokra is alkalmas Be vizsgáló berendezést berillométernek nevezték el.

A műszer régebbi változata a következő elven épült fel: Ha egy γ sugárforrást, mely legalább 1,6 Mev energiájú fotonokat sugároz, berilliumot tartalmazó anyag közelébe viszünk, akkor a Be magjából neutronokat vált ki. Ezt a folyamatot a következő magfizikai egyenlettel lehet felirni: $Be^9(\gamma, n)Be^8$ Ezt a magfolyamatot GAUDIN és munkatársai (1950) már alkalmazták a berillium mennyiségi meghatározására. 1 curie erősségű rádiumforrást használtak γ sugárforrásként, a Be atommagjából keletkező neutronokat bórtrifluorid gázzal töltött számlálócsővel mérték. Az eljárás nagy hátránya, hogy különleges sugárvédelmi berendezéseket igényel a rádiumforrás miatt.

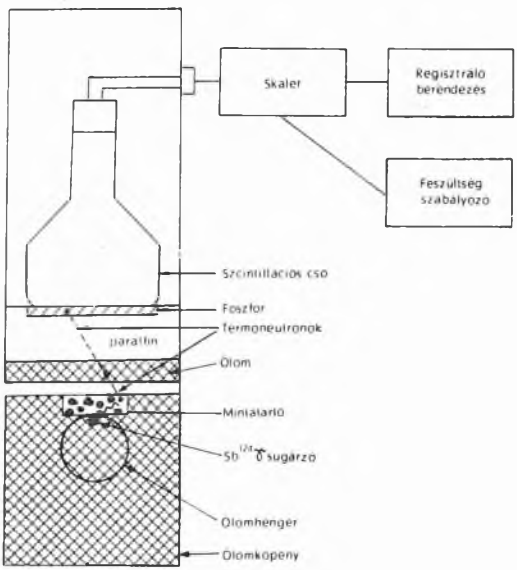
CANTWELL és munkatársai (1958) egy másik magfolyamatot alkalmaztak a berillium meghatározásánál. A polónium α sugarainak hatására $Be^9 + He^4 \longrightarrow C^{12} + n$, α -neutron (α , n) magreakció lejátszódása valószinű. A reakció valószinüsége kb. 250-szerese az előbb tárgyalt folyamatának, tehát érzékenyebb kimutatást biztosit. A polónium-preparátumot leárnyékolhatjuk és csak egy kis α -sugár áteresztő ablakon sugároz. Közvetlen az ablak elé helyezhető el a (Be tartalmára megvizsgálandó) kőzet pora, vékony rétegben szétteritve. Az α sugarak kis áthatolóképességük miatt a kőzet belsejébe nem jutnak be, igy terepvizsgálatokra mé-

gis a (γ , n) folyamatot alkalmazó müszer módositott változata bizonyult alkalmasabbnak.

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

A berillométerben alkalmazott γ sugárforrás az antimonnak 124-es tömeg - számú sugárzó izotópja, melynek bomlási félideje 60 nap. Többhetes folyamatos terepmérés esetén a preparátum aktivitásának csökkenése is figyelembe veendő. Az Sb^{124} izotóp atomreaktorban előállitható, aktivációs energiája a kivánalomnak megfelel. A Sb^{124} által a berilliumból kiváltott magfolyamat első közelitésben (természetes anyagok esetében) a Be-ra specifikusnak tekinthető.

Észlelő berendezésként szcintillációs számlálót használnak. A Be magból kilépő neutronokat parafin réteggel fékezik. A szcintillációs csőben a lassú neutronok észlelésére alkalmas foszfor van elhelyezve. A szcintillációs cső impulzusait elektronsokszorozóval felerősitve észlelik.



10. ábra.

Berillométer terepmérésekhez. Vázlat VAUGHN és munkatársai (1960) nyomán

A terepi mérésekhez tervezett készülék vázlatos rajzát VAUGHN és munkatársai (1960) nyomán a 10. ábrán adjuk. A mintatartó olyan méretű műanyag edény, melybe a terepen kis kézi törőberendezéssel elporitott kőzetmintából kb. 70 g-ot

lehet adagolni. A készülék kalibrációs görbéjét, adott erősségű sugárforrás esetén, ismert berilliumoxid tartalmú mesterséges kőzetkeverékkel állitják be. Egy meghatározás körülbelül 5 percet vesz igénybe. Szemcseméretbeli különbség, vagy inhomogenitás nem okoz jelentős hibát. A mérés pontossága 1 % BeO fölött már kielégitő, vagyis a gazdaságosság határértéke egybe esik a megbizható kimutatás határával. Ennél kisebb koncentrációk meghatározása a berendezés nagyobb érzékenységű laboratóriumi változatával, vagy szinképvizsgálattal végezhető el. Legújabban a berillométernek olyan változatát is kidolgozták, melynek segitségével felszini kőzetek közvetlenül vizsgálhatók a minta kiemelése, vagy előkészitése nélkül.

A berillométeres eljárások bevezetése után sok, eddig földpáttartalmúnak gondolt kőzet berill tartalmúnak bizonyult. Gazdaságilag a legnagyobb eredmény, amit ezzel az eljárással elértek, az emlitett Utah állambeli bertrandit tartalmú vulkáni tufaterület felismerése és felmérése volt.

Berilliumkutatásnál egyes esetekben a talajgeokémiai módszer is eredményre vezethet. Szinképvizsgálattal 5 g/t Be tartalom már jól kimutatható, igy a pegmatitos területet fedő talajtakaróban a prospekció esetleg nyomra vezethet. JEDWAB (1957) a Be gyors meghatározására kolorimetrikus eljárást javasolt. Mégis a gránitelváltozások és a pegmatitzónák tanulmányozása és az előbb leirt radioaktivációs eljárások alkalmazása a legcélravezetőbb és eredményesebb.

A Be világgazdasági adatai

A korszerű ipar berillium szükséglete egyre nő, a feltárt készletek és a jelenlegi bányászat ezt a szükségletet nem fedezi. A berillium termelése természetesen érzékenyen követi a kereslet és az ár alakulását, igy bányászatának és az új előfordulások után való további erőteljes kutatásnak fokozódása várható. A berilliumnak már régebben is ismert előnyös tulajdonságait (könnyüség, a berilliumbronz ötvözet kiváló mechanikai és korróziós sajátságai stb.) felhasználó hagyományos területeken kivül a korszerü technika két ága, a reaktortechnika és a rakétatechnika igényli egyre növekvő mértékben.

A reaktortechnikában részint mint neutronforrás szerepel, mert α sugarak hatására könnyen ad le neutront, másrészt mint neutronfékező (moderátor) anyag is kiváló, nagy neutron-abszorpciós hatáskeresztmetszete következtében.

A rakétatechnika a berilliumot, mint konstrukciós fémet alkalmazza, mert nagy a hajlitási együtthatója, nagy a hőkapacitása, tehát a kilövellt test visszatérésénél a súrlódási hőt elnyeli, azonkivül az aluminiumnak berilliummal való helyettesitésével 40-60 %-os súlycsökkenést is el lehet érni, ami a repüléstechnikában sok előnynyel, többek között üzemanyag megtakaritással is jár.

A berillium oxidja és karbidja 2000 C^{o}-ig izzitható tégelykemencék készitésére kiváló.

Az ipari berill termelése* (kb. 10 % BeO tartalommal) tonnában kifejezve a világ különböző országaiban 1950-től 1960-ig a következő volt:

	1950	1953	1956	1959	1960
India	--	181	3048	--	1000
Brazilia	2625	1928	2105	2961	3849
Kongó	--	7	1728	280	340
Argentina	--	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	482	121	203	325
Távolkelet	6651	7437	11700	ismeretlen	

A Minerals Yearbook adataiban a Szovjetunió termelési adatai nem szerepelnek.

*Részletes termelési adatok a Minerals Yearbook-ból 1956-ig voltak számunkra hozzáférhetők, attól kezdve néhány újabb termelési adatot az Engineering and Mining Journal 1961. évi szeptemberi számából nyertünk.

A berillium világpiaci ára a 10-12 % BeO-t tartalmazó berillre vonatkoztatva tonnánként 46-48 dollár (1960). Az USA berilliumot importál főleg Argentinából, Braziliából, Indiából és Dél-Afrikából.

A jelenleg ipari feldolgozásra kerülő ércek ritkán tartalmaznak 12 %-nál több berilliumoxidot. 1 %-nál kevesebb BeO-t tartalmazó kőzetből a berillium csak akkor nyerhető ki gazdaságosan, ha egyuttal más fémet is kinyernek az ércből és ezáltal az előállitási költség csökken.

Azok a berillium tartalmú pegmatitos kőzetek, melyekben csak 0,1 % nagyságrendű berill van és Li-t nem tartalmaznak, flotálással dúsithatók. Első lépésben a berill a földpáttal együtt dúsul, majd a második lépcsőben a földpáttól is különválasztható. Kisérletek folynak arra vonatkozóan is, hogy a 0,1 % BeO koncentrációjú gránitokból flotálással a BeO-t ipari koncentrációjúra feldúsitsák.

A berilliumnak az üledékes fázisban való dúsulására a megfelelő fejezetben 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 utóvulkáni tevékenységhez kapcsolódóan is jelentékeny bórdúsulások léphetnek fel, ezekről a dúsulási folyamatokról itt emlékezünk meg.

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

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

A bór dúsulása a pegmatitos-pneumatolitos fázisban

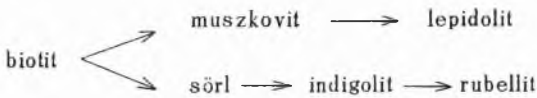
A pegmatitokban és a velük érintkező palákban a bór jellegzetes pegmatit-ásványa, a turmalin, általánosan elterjedt. A bór eredetét a pegmatitokban régebben általában a magmamaradék illékony komponenseiből vezették le, újabban ez a kérdés vitatottá vált.

A turmalinok változatait, továbbá a csillámokkal való genetikai kapcsolatát KUNITZ (1930) részletesen tárgyalta. A turmalin Si_6O_{18} gyűrűkből felépített szoroszilikát, képlete: $NaMg_3Al_6(OH,F)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$. 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 rubellitet és a valamivel kevesebb Li-ot, és ennek megfelelően több Fe^{2+}-t tartalmazó indigolitot. A sorozat vasban dús végső tagja itt is sörl.

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



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

A pegmatitokban, illetve a kontakttelepekben jelentéktelenebb mennyiségben néhány más bór tartalmú ásvány is előfordul, ilyenek a danburit, axinit, datolit és a ludwigit, ezek az ásványok a turmalin mellett a pneumatolitos telepekben is előfordulnak.

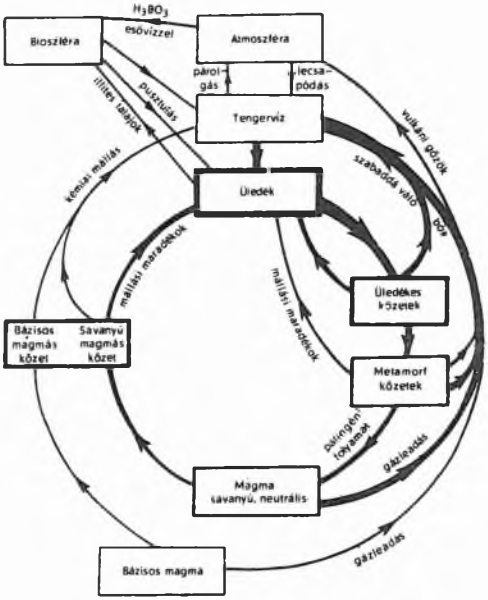
A régebbi felfogás a B-t egyértelműen a magmamaradékból, juvenilis inódon származtatta. Már GOLDSCHMIDT is utalt rá, de különösképpen SCHOLZ (1950) és később VOLBORTH (1955) tekintette a bórt tengeri üledékekből származónak.

VOLBORTH elméletét a finn gránitokon tett megfigyeléseivel támasztja alá. Azokban a pegmatitokban, melyek a hozzájuk tartozó gránittest belsejében maradtak, B csak gyéren fordul elő. A palákkal kontaktusban lévő pegmatitokban sok a turmalin, de sokszor magában a palában még sokkal dúsabban fordul elő.

A bór-ásványok keletkezését tehát a szerzők jelentékeny része úgy értelmezi, hogy a pegmatit-oldat vándorlása közben az üledékből könnyen mobilizálható bórt magába gyűjti, ami azután a felszinközeli kristályosodáskor, esetleg átkristályosodáskor bór tartalmú ásványok alakjában jelenik meg.
Ennek az elméletnek hivei azzal a megfigyeléssel is alátámasztják szemléletüket, hogy a palingén magmák B tartalma különösen akkor jelentékeny, ha tengeri üledéket asszimiláltak. Az ilyen magmák felszinre kerülése sok B-t szállit fel. Ezzel indokolja VOLBORTH a finnországi migmatitterületek gránitjának viszonylag magas B tartalmát az egyéb nyomelemekben való feltűnő szegénysége mellett. VOLBORTH megállapitja továbbá, hogy a gránit pegmatitok egyenlőtlen B-eloszlása főként a mellékkőzet hatásától függ.

A bór üledékes származtatását valló szélsőséges elméletek mellett a valóságban azoknak a kutatóknak az álláspontja látszik a legtárgyilagosabbnak, akik elismerik azt, hogy a bór nagyrésze a tengeri üledékekből kerül a magmás kőzetekbe, de számitásba veszik a magmamaradék illó komponenseinek eredeti bórtartalmát is, ami a pegmatitos, pneumatolitos és kontakt pneumatolitos folyamatok kapcsán kerül felszinre. Ezt a szemléletet vallja HARDER (1961) is, aki a legutóbbi években a bór geokémiáját igen sok adattal egészitette ki, és munkája befejezéseképpen a bór teljes körforgalmát ábrázolta. A 11. ábra, mely HARDER nyomán készült, egyértelműen mutatja be az előbb elmondottakat. Ez az ábrázolás egyébként a régebbi LANDERGREN-féle (1945) bór ciklusnak az újabb adatok alapján módositott változata.

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



11. ábra.

A bór körforgalma HARDER nyomán

A gránitok greizenesedésénél a bór, fluor és viztartalmú gőzök a gránit ásványait átalakitják és turmalin, topáz stb. képződik. Hogy ez a folyamat milyen mértékü bór-dúsuláshoz vezet, az függ a takarókőzet áteresztőképességétől is. Ha a takarókőzet 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 elő - fordulhat, ilyen esetekben a gránit kontaktkőzete rendszerint agyagpala. Igen gyakori az az eset, hogy a kontakt palákban még jobban feldúsul a turmalin, mint magában a gránitban.

A bór dúsulása vulkáni tevékenységgel kapcsolatban

Vulkáni gőzök, vulkáni tevékenységgel kapcsolatos hévvizek nagy mennyiségű bórt szállithatnak fel. Olaszországban a toscanai fumarolák tevékenysége pl.fontos bórelőfordulást eredményezett. 1956-ban erről a területről 4000 tonna bórsavat nyertek ki. Az itt található fontosabb B-ásványok a sassolin és larderellit. Az ammonium-sók a vulkáni gőzökben rendszerint kisérik a bórásványokat. Bár eredet szerint a világ legfontosabb üledékes boráttelepei, -- igy a hatalmas kaliforniai te-

lep is -- régebbi vulkáni tevékenységre vezethetők vissza, mégis a bornak ezeket a fontos előfordulásait inkább az üledékes dúsulásoknál tekintjük át.

Bórdúsulás kutatása a pegmatitos--pneumatolitos fázisban

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

MACHAIRAS (1963) adatai szerint a guayanai zónás pegmatitban a fekete turmalin a palaköpenyhez legközelebbi, vagyis a legkülső zónában dúsul, a ritkábban előforduló zöld szinü (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 eljáráson alapuló terepi készülék alkalmazására. KHRISTIANOV, PANOV és CHERNOVA (1957) Po-Be neutronforrást alkalmaztak 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 alkalmaztak, az ő vizsgálataik szerint a módszer csak 2-3 % B_2O_3 tartalom felett alkalmazható megbizható módon. Utóbbi szerzők szerint az eljárás előnye inkább a gyors kvalitativ 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 az értékét az a sajátsága, hogy kiváló neutron abszorbens. 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 az előbb emlitett kedvező tulajdonság. A B^{10}

izotóp neutronbefogással Li^7-é alakul át, e nagy hatáskeresztmetszetű folyamatot röviden tehát a következő szimbolummal jelölhetjük: $B^{10}/n, \alpha/Li^7$. A folyamatot neutronok kimutatására és számlálására is felhasználják. A számlálócsöveket bórtrifluorid gázzal töltik, melyet különösen akkor tudnak nagy érzékenységűvé tenni, ha a töltéshez használt gáz izotóp arányát a B^{10} javára előzetesen megváltoztatták. Szcintillációs neutronszámlálókban bórsavat alkalmaznak.

Ugyancsak neutronelnyelő képessége miatt alkalmazzák a bórt az atomreaktorok szabályozó rúdjainak 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, sugárveszélyt okoznak.

A bornak már régebben is ismert alkalmazásai között megemlíthetjük a bórsavat, mint antiszeptikumot, továbbá mint a szappangyártás egyik adalékanyagát. A borax fémforrasztásnál nyer alkalmazást. A bórkarbid 1000 C^o-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 adatokban az összes bórtartalmú termékek benne foglaltatnak). 1956-ban csak a kaliforniai előfordulásokból 500 000 tonna 50 %-os B_2O_3 tartalmú anyagot nyertek ki.

Természetesen a világtermelés döntő hányada a vulkáni exhalációkból és a tengeri üledéktelepekből kerül ki.

A technikai borax ára tonnánként 97 dollár (1959). A nagytisztaságú (99,9 %-os) bórsavanhidrid ára tonnánként 335 dollár.

R u b i d i u m

A rubidiumnak önálló ásványa nincs, helyettesítőként kálium tartalmú ásványokban jelentkezik. Miután ionsugara (r=1,49 Å) nagyobb, mint a káliumé (r=1,33 Å), 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 Li-csillámban, a lepidolitban. Előfordul ezeken kívül egyes berill fajtákban is.

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

Összefoglalóan tehát a rubidium dúsulása a gránitmagmatizmushoz kapcsolódóan a késői hidrotermális fázis káliumásványaiban, a pegmatitos-pneumatolitos fázis kálium- és litium-csillámaiban, valamint kálium-földpátjában várható.

AHRENS-nek (1949) a magmás ásványok rubidium tartalmáról irt részletes tanulmánya alapján számszerű képet is nyerhetünk a várható rubidium-koncentrációkról. Az ásványokat csökkenő rubidium tartalmuk szerint rendezve, AHRENS adatai alapján a következő összeállítást adhatjuk:

A lepidolitek tekinthetők a Rb-ban leggazdagabb ásványoknak; átlagos Rb-tartalmuk 1,5 %,(a szélső koncentráció értékek 0,5, illetve 3,0 %). Különösen kitűnik nagy Rb tartalmával 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 primér pegmatitos mikroklin Rb tartalmának, ez is mutatja a Rb-nak a késői hidrotermális fázisban való dúsulását. A svédországi varutträski pegmatit hidrotermális mikroklinjében a Rb_2O tartalom eléri az 1 %-ot. Hasonló dúsulást találtak a new-mexikoi 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 Å) helyettesítheti. A rubidium 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 litium tartalmú muszkovitokban néha a rubidium tartalom is eléri a 2,0 %-ot (Rb_2O-ban kifejezve), általában azonban a rubidiumoxid csak néhány száz%-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, a kristályszerkezetekben különböző

poziciót töltenek be. Együttes megjelenésük tehát csupán azzal indokolható, hogy mindkettő a maradék-magmában dúsul. Egyébként -- mint láttuk -- a Rb^+ a K^+-mal, a Li^+ pedig a Mg^{2+}-mal áll geokémiai kapcsolatban.

A litium-pegmatitok biotitjában is jelentkezik bizonyos mértékű Rb dúsulás, igy például a Kings Mountaini (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 kiszámitották, hogy a biotitokban lévő K atomokra hatszor több helyettesitő Rb atom jut, mint a földpátokban ugyanannyi K atomra. A kálium-földpátokban csak akkor válik jelentékenyebbé diadoch Rb-helyettesités, ha a gránit biotittartalma csekély.

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

Figyelemreméltó az a -- több kutató vizsgálatából levonható -- következtetés, hogy a granitoid kőzetek genetikai kapcsolatban lévő sorozataiban a K/Rb arány változatlan, ami ismételten megerősiti 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 rubidium technikai felhasználása napjainkban még igen szűkkörű. Használják zöld-érzékeny fotocellák gyártásánál, a RbBr-ot pedig a gyógyászatban alkalmazzák a KBr helyettesitésére. Alkalmazási területei általában olyan természetűek, hogy nem igényelnek nagyobb mennyiségü rubidiumot. 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, előállitása jelenleg azonban inkább a kálisótelepek karnallitjából történik.

A rubidium világpiaci ára 1,1 dollár grammonként (1958).

Az atomiparban és az űrközlekedésben várható szerepe miatt jelentősége valószinűleg nőni fog, ugyancsak fontos szerepe lesz a lézertechnikában.

C é z i u m

A Cs^+ ionsugara a Rb^+-énál is nagyobb, ezért még később kristályosodik és helyettesitőként 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 rubidium, mert más iont, pl. Na-ot, vagy Ca-ot semmiképpen sem helyettesithet. Ezt a következő adatok szemléltetik: a magmás kőzetek átlagos K:Cs aránya 7000, ugyanakkor a 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 Rb-hoz hasonlóan -- a gránitpegmatitokban dúsul leginkább.

A Cs-ban leggazdagabb ásvány a pollucit: $2Cs_2O$, $2Al_2O_3$, $9SiO_2?H_2O$; átlagos cézium tartalma 25-40 % (céziumoxidra számolva).

A FERSZMAN féle genetikai fázissorozatban a pollucit a nagyhőmérsékletű pneumatolitos fázisban az ún. «céziumfázisban» dúsul, melyet FERSZMAN az 500-600 C^o keletkezési hőmérsékletű tartományba (D-E fázis) sorolt.

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

A Cs fontosabb előfordulásai

Jelenleg csak néhány jelentősebb pollucit telepet ismerünk, ezek között a manitobai (Kanada) Montgery pegmatit pollucittartalma igen számottevő. Az itt remélhető pollucit-készletet 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, tantalit is társul.

Jelentékeny még a bikitai (Dél-Rodézia) pegmatitos előfordulás, itt a becsült pollucit készlet mintegy 10 000 tonna. A komplex, zónás pegmatitban a pollucittes-

tek mérete eléri a 20 x 200 m-t is. Ez a telep -- mint már láttuk -- litiumban és berilliumban is igen gazdag. A pollucitos zóna lepidolitos, vagy spodumenes, illetve petalitos zónával, továbbá kvarccal társul.

A délnyugat-afrikai, karibibi litiumpegmatitok pollucitkészletét mintegy 5000 t-ra becsülik. A pollucit keletkezését itt késői metaszomatikus albitosodással hozzák kapcsolatba.

A közismert svédországi varuträski pegmatittelep szintén tartalmaz jelentékeny mennyiségű pollucitot.

A Cs világgazdasági adatai

A cézium nemcsak kémiailag és geokémiailag hasonlít a rubidiumhoz, de a két fém felhasználása is hasonló.

A cézium fontosabb alkalmazási területei az üveg- és kerámiai ipar, a fotocellagyártás, vákuumcső-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 wolfram-szálakat céziumréteggel vonják be, így az elektronkilépési munkát 4,5 eV-ról 1,8 eV-ra lehet csökkenteni.

A cézium újabb alkalmazási területe az un. atomóra előállításához kapcsolódik. Ez a kvarcóra továbbfejlesztése; lényege az, hogy egy kvarclemezt 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 jelenleg csak a dél-rodéziai és a DNy-afrikai előforduláson termelnek, az évi termelés kb. 100 tonna, ebből 15 tonnát exportálnak, a többi egyelőre nem kerül felhasználásra. 1 g fém cézium ára 1,1--5 dollár (1961); 1 kg pollucit ára kb 1,6 dollár (ennek ára egyébként céziumtartalmától függ). Az USA-ban 1958-ban 450 g Cs felhasználásáról számolnak be.

A technika fejlődésével a cézium jelentőségének növekedése várható.

Niobium és tantál

E két ritka elemet kémiai sajátságaik rokonsága, granitoid kőzetekben való gyakori együttes előfordulásuk és hasonló felhasználásmódjuk miatt tárgyaljuk együtt. Míg a tantál kifejezetten a savanyu kőzetekben dúsul, a niobium «granitofil» jellege azonban nem teljesen egyértelmu, mert gyakorisága a kevésbé savanyú alkáli kőzetekben megközeliti, sőt gyakran meghaladja a granitoid kőzetekben észlelt gyakoriságát.

A Nb és Ta gyakorisági adatai a TUREKIAN--WEDEPOHL-- és a VINOGRADOV -féle táblázatokban igen eltérők (4. sz. táblázat). Az ultrabázitokban a Ta-ra vonatkozóan két, a Nb esetében egy nagyságrenddel térnek el a különböző szerzők által megadott gyakorisági értékek. Az eltérés oka nyilvánvalóan az, hogy a vizsgálati adatok még mindig nem elegendőek a megbizható átlagérték kiszámításához.

A niobium gyakorlatilag fontos előfordulásai közül a bázisos alkáli kőzetekhez kapcsolódó és az utóbb időkben jelentőssé váló dúsulásait később tárgyaljuk; itt csak a gránitmagmatizmushoz kapcsolódó előfordulásaival foglalkozunk.

A Nb és Ta előfordulása gránitokban

A Nb^{5+} és a Ta^{5+} ionsugara igen közelálló, kristálykémiai rokonságukat hasonló mértékű elektronegativitásuk is bizonyitja. Granitoid kőzetekben önálló ásványt ritkán alkotnak, inkább izomorf helyettesitőként jelennek meg. A Nb és Ta főleg a titánt, utóbbi még a Zr-ot is gyakran helyettesiti. E négy elem kristálykémiai rokonságát a következő adatok jól jellemzik:

Ion	Ionsugár (Å)	Elektronegativitás
Nb^{5+}	0,69	1,6
Ti^{4+}	0,64	1,6
Ta^{5+}	0,69	1,4
Zr^{4+}	0,87	1,4

E. B. ZNAMENSZKIJ, L. M. RODIONOVA, és M. M. KAKHANA (1957) a Kalbin masszivum gránitos sorozatában vizsgálták a Nb és Ta geokémiai viselkedését. Munkájuk első sorban arra irányult, hogy a gránit ásványaiban külön-külön vizsgálják a Nb- és Ta-helyettesitéseket. Megállapitották, hogy a kőzetben jelen lévő Nb 86 %-a és a Ti 72 %-a a biotitokban található. A Nb többi része ilmenitben, esetleg rutilban jelentkezett. 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 az ilmenitben lévő Ti-t helyettesiti. Az iontöltések különbsége miatt kettős helyettesitést kell feltételeznünk, ferri-ionok közbelépésével. Biotitokban és ilmenitekben a Ti helyettesitése tehát igy következhet be:

$$2\ Ti^{4+} \longrightarrow Nb^{5+}Fe^{3+},$$

vagy.

$$2\ Ti^{4+} \longrightarrow Ta^{5+}Fe^{3+}$$

Ha a gránit Ti-hordozó ásványa nem az ilmenit és a rutil, hanem a szfén, akkor a helyettesités valószinűleg igy történik:

$$Ca^{2+}Ti^{4+} \longrightarrow Na^{+}Nb^{5+},$$

vagy

$$Ca^{2+}Ti^{4+} \longrightarrow Na^{+}Ta^{5+}.$$

A Nb és a Ta erősen eltérő iontöltésük miatt az ásványokban a Ti-on kivül más iont (pl. Mg^{2+}-ot, Fe^{2+}-ot, stb.) nem tud helyettesiteni. A Nb és Ta eloszlása az egyes ásványokban ZNAMENSZKIJ és munkatársai (1957) nyomán a 8. sz. táblázatban látható.

Ha a gránitos kőzetben eleve kevés a Ti, akkor izomorf helyettesitésére sincs lehetőség. Ilyen esetben előfordulhat, hogy járulékos ásványok: niobitok-tantalitok formájában jelentkezik ez a két ritka elem. Igy például a nigériai gránitokban niobitokat-tantalitokat és kis mennyiségben pirochlort is találtak. TAUSZON (1961) szerint ezen ásványok primér magmás eredete kétségbe vonható és valószinűbb, hogy utómagmás tevékenység hatására jöttek létre. E. A. SEVEROV (1962) is hasonló véleményen van, az általa vizsgált gránitmasszivumban u.i. a kolumbitek-tantalitok és a pirochlor 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) hozzák kapcsolatba.

8. sz. táblázat

KŐZET	Á S V Á N Y			
	neve	mennyisége (%)	Nb-tartalma (g/t)	Ta-tartalma (g/t)
Porfiros granodiorit	biotit	13,00	96	7,6
	ilmenit	0,30	860	130,
gránit	cirkon	0,26	< 70	110
	ilmenit	0,05	3600	640
	biotit	5,60	200	26

A Nb és Ta dúsulása pegmatitokban

A Nb és a Ta a különböző pegmatitféleségekben nem egyformán jelentkezik. Bár mindkét elem dúsul a maradék-magmában, a Ta inkább a korábbi, magasabb hőmérsékletű kiválási termékekben található, a Nb viszont a késői, alacsonyabb hőmérsékletű képződményekben gyakori. A FERSZMAN-féle pegmatitfázisokban a kolumbit-tantalit ásványok Nb: Ta arányát a következő számadatok jellemzik:

Fázis	Ta : Nb arány	Ta_2O_5 %
C (700 C^o)	Ta > Nb	80-90
F (600-500 C^o)	Nb > Ta	40-50
F-G (<500 C^o)	Nb >> Ta	3-5

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

A pegmatitok tipusa szerint is elkülönül a két ritka elem. A gránitpegmatitokban inkább a Ta dúsul, az alkálipegmatitokban mindkét elem gyakori, a nefelinszienit-pegmatitokban a Nb dúsulása a jellemző. (Ez utóbbira a bázisos kőzetek-nél visszatérünk.)

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 esetben más földpátfajta is előfordul bennük. A niobitek-tantalitok kvarccal is rendszeresen társulnak. A leggyakoribb csillám a muszkovit, mely gyakran Li tartalmú. Biotit csak a gránitokban fordul elő, a Nb-Ta pegmatitokban ritka. A további kísérő ásvány: lepidolit, zinnwaldit, kassziterit, cirkon, ritkaföldfém-, foszfát- és radioaktív ásványok. Berill jelenlétében rendszerint nincs kassziterit és ritkák a lítium ásványok is.

A különböző turmalin típusokat A. I. GINSZBURG (1956) az egyes nyomelem társulásokat jellemző indikátor-ásványoknak tekinti:

fekete turmalin	nincs jellemző nyomelemtársulás
kékeszöld turmalin	Sn, Nb, Ta
rózsaszínű turmalin	Cs, Li, Rb, Ta

A Nb és Ta ásványai

A legismertebb Nb-Ta ásványok a niobitek-tantalitok izomorf elegykristályai, melyeket több szerző összefoglalóan kolumbiteknek nevez:

$$\text{Kolumbit} \begin{cases} \text{Niobit} & (Fe,Mn)\ Nb_2O_6 \\ \text{Tantalit} & (Fe,Mn)\ Ta_2O_6 \end{cases}$$

Azokat a változatokat, melyekben a Mn több, mint a Fe, «mangano» jelzővel láthatjuk el. A Nb és Ta tartalom a két szélső tag között változhat. 65 %-nál nagyobb Nb_2O_5 tartalom esetén niobitnak, 65 % feletti Ta_2O_5 tartalomnál tantalitnak nevezzük az ásványt. A legrégebben ismert nigériai gránitpegmatitos előfordulásban intermedier tagok is előfordulnak. Több szerző megállapítása szerint a kolumbit fajsúlya és Ta tartalma összefügg, így a fajsúly alapján hozzávetőleg az összetételre tudunk következtetni, bár 10 %-nál nagyobb pontosságot ilymódon nem remélhetünk.

Fajsúly	Ta_2O_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 a megfigyelést tették, hogy kívülről befelé, a pegmatit magja felé közeledve a Ta tartalom fokozódása miatt a kolumbit fajsúlya növekszik. Így a Black Hill-i pegmatitokban (Dél-Dakota) a niobit-tantalitok Ta tartalma a különböző zónákban a következőképpen változik:

Zóna	Ta_2O_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 ritka földfém tartalmú niobit-tantalit. Rendszerint kolumbittal, monacittal társulva fordul elő a pegmatitokban. Összetételét a következőképpen lehet felírni: $(Y,Ce,Er,U,Ca,Fe,Pb,Th)\ (Nb,Ta,Ti,Sn)_2O_6$.

A fergusonit összetétele: $(Y,Er,Ce,Fe)\ (Nb,Ta,Ti)O_4$, szintén gyakran tartalmaz radioaktív elemeket is. Ugyancsak ritka ásvány.

A piroklór- és a mikrolit-sorozat tagjai gyakrabban előfordulnak, ezek Na-, vagy Ca-niobátok és -tantalátok, gyakran lantanidákat is tartalmaznak. A piroklór képlete: $Na,Ca\ Nb_2O_6F$, vagyis a Na és Ca fluorniobátja. Bázisos kőzetekben gyakoribb. A mikrolit képlete: $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$. Rendszerint a lepidolitos pegmatitokban fordul elő.

Az eddig felsorolt ásványok iparilag többé-kevésbé hasznosithatók. Vannak ezen kivül alárendeltebb jelentőségü niobium és tantál tartalmú ásványok is: euxenit, polikrasz, fergusonit, tapiolit, miakit stb.

N.DE KUN (1962) összefoglalást ad arról, hogy az egyes niobium és tantál ásványok milyen kőzettipusban a leggyakoribbak:

niobit-tantalit: gránitban, gránit pegmatitban, ezek mállási termékeiben, karbonátokban.
piroklór: karbonátokban, gránitokban, greizenekben, alkáli-pegmatitokban.
ritka-földek niobotantalátjai: pegmatitokban, gránitokban, ezek mállási termékeiben
euxenit, tapiolit: pegmatitokban
nióbiumszilikátok (pl. miakit): bázisos alkáli kőzetekben.

A Nb és Ta gránitmagmatizmushoz kapcsolódó fontosabb előfordulásai

Az iparilag hasznositott összes Nb és Ta előfordulások a következő genetikai tipusokba sorolhatók:

1. Gránitmagmatizmushoz kapcsolódó teleptipusok:
   a) gránit
   b) albitosodott pegmatit
   c) mállott gránitokból képződött üledékek
2. Alkáli kőzetekhez kapcsolódó teleptipusok:
   a) karbonátok
   b) karbonátos üledékek
   c) peralkáli kőzetek és azok lepusztulásából származó üledékek.
3. Torlatos üledékes előfordulások (ezek mindkét teleptipus lehordásából származhatnak).

A Ta-előfordulásainál az 1) és 3) teleptipus jelentős, a Nb legfontosabb telepei viszont a 2) és 3) tipusba tartoznak, néhány esetben azonban az 1) tipusba tartozó előfordulása is gazdaságosan kitermelhető.

Ebben a fejezetben csak az 1) teleptipusba tartozó előfordulásokat tárgyaljuk (a 2) tipust a bázisos kőzeteknél, a 3) tipust pedig az üledékes előfordulások között ismertetjük).

A nigériai prekambriumi albitos-biotitos gránitok kolumbit tartalmáról már több

évtizede megemlékezik az irodalom. Maga a gránit nem tartalmaz ipari kinyeréshez elegendő ritka fémet, de a gránit lehordásából iparilag hasznosítható feldúsulások jöttek létre és a helyben maradt mállástermékek is jelentősek lehetnek. Az albit-riebeckit-piroklor típusú nigériai gránitok már az alkáli típusú Nb-előfordulásokhoz képeznek átmenetet. Agyagokban, bauxitokban, lateritekben is előfordul kinyerésre érdemes mennyiségű dúsulásuk.

A Nb-Ta tartalmú pegmatitok is zónás szerkezetűek. A legdúsabb Nb-Ta zóna a pegmatitmag szegélyzónája. A dúsulás maximuma rendszerint a berilles zónával esik egybe. Csaknem 100 olyan pegmatitlelőhelyet tartanak nyilván a világ minden részéről, melyet Nb-Ta kinyerésére felhasználnak. A legdúsabb az északkatangai (Manono Kitotolo) pegmatit, mely egymagában több Sn-ot, Nb-ot és Ta-t tartalmaz, mint a többi pegmatitos telepek együttvéve. Kitermelése folyamatban van. A másik gazdaságilag fontos pegmatitos telep az afrikai Ruanda Urundi előfordulás, itt a Nb és Ta ásványait kassziterittel együtt nyerik ki. A pegmatit mállásából származó üledékek és a lehordási területek is ipari érdekességüek. Említést érdemelnek még a dél-dakotai és az észak-karolinai pegmatittelepek, ahol a spodumen kinyerés melléktermékeként a Nb és a Ta is értékesíthető.

A Nb és Ta prospekció módszerei

A Nb és Ta telepek felkutatásánál a rendszeres szinképanalitikai vizsgálatokon felül támpontot nyújthat bizonyos társásványok megjelenése, ezért ezeket indikátor-ásványoknak tekinthetjük. A pegmatitos telepeknél a zónásság vizsgálata is igen fontos. Elsősorban a pegmatit magzónájának szegélyét kell megvizsgálni. Mivel a Nb- és Ta-ásványok gyakori kisérői a radioaktív elemek, ezért több szerző (pl. ROWE 1958) a Nb és Ta felkutatására terepi GM-csöves méréseket, vagy szcintillációs számlálóberendezés alkalmazást javasol.

A Nb és Ta világgazdasági adatai

A világ Nb és Ta termelését 1960-ban 3000 t-ra becsülték (Nb_2O_5- és Ta_2O_5 ben megadva). A termelési adatok 1950 és 1960 között lényegesen nem változtak. Az újabb karbonatitos-pirokloros telepek bekapcsolódása révén a világtermelés jelentős növekedése várható. A legutóbbi évekig a Nb világtermelésének döntő ré-

szét a nigériai, a Ta-ét a katangai és braziliai pegmatitos telepek szolgáltatták.

A tantalit iránti kereslet a második világháboru alatt lényegesen megnőtt. 1944-től 1949-ig csak Brazilia évi 100 tonna tantalitot exportált. A braziliai Ta-termelés adja a világtermelésnek mintegy 60 %-át. Sn-ércek, továbbá litiumcsillámok feldolgozásának melléktermékeként állitják elő több gránitpegmatitos előforduláson.

A Mineral Trade Notes 1960-ra vonatkozó adatai alapján Nb és a Ta évi termelése országonként a következőképpen oszlik meg:

Ország	Nb_2O_5 (kg)	Ta_2O_5 (kg)	Teleptipus
Kanada	6 350		karbonatitos
Brazilia	147 000		pegmatitos
Norvégia	272 000	--	nefelinszienit
Portugália	15 142	15 450	pegmatitos
Spanyolország	442	1 430	«
Malaysia	94 494	--	üledékes Sn telep
Kongó	103 300	150 767	pegmatitos
Madagaszkár	1 000		«
Mozambik	150 000		«
Nigéria	1,846 000	3 500	gránit lebontás
Rodézia	--	49 000	pegmatitos
DNy-Afrika	4 713		«
Uganda	2 286		«
Ausztrália	4 536		«

A karbonatitos és az ultrabázisos kőzetekhez kapcsolódó teleptipusok jelentősége az utóbbi években igen megnövekedett.

A niobium és a tantál ára és kereslete napjainkban körülbelül kiegyenlitődött, a niobium kg-ja 80 dollár, a tantálé 77 dollár. (Az árak természetesen a készitmény tisztasága szerint változnak.)

A világ niobiumszükséglete az utóbbi években emelkedőben van, nagy neutronbefogási keresztmetszete az atomtechnikában is jelentőséget biztosit számára. Sav-

és hőálló ötvözetek készítésénél már hosszabb idő óta felhasználják, bórvegyületét gázturbinákban alkalmazzák. A Nb a szintetikus kaucsukgyártásánál katalizátorként szolgál. Az ólom metaniobátja az elektronikában nyer alkalmazást. Kis mennyiségben az üvegipar is használja. A vakuumtechnikában «getterfém»-ként alkalmazzák.

A tantál alkalmazási területei a következők: atomtechnika, orvosi müszerek és fogászati cikkek, óraipar, üvegipar. Emellett a legfontosabb, régebbi alkalmazási területe az izzólámpaipar, mely ennek a fémnek jelenleg is egyik lényeges felhasználója. Használják ezen kivül még az elektrolit kondenzátorok gyártásánál. Egyes különleges acélok gyakran 50 % Ta-t is tartalmaznak.

Mindkét fém jelentősége a korszerü iparágakban (pl. «Hall»-generátor) növekedőben van, igy várható az iránt uk való kereslet növekedése is.

Cirkónium és hafnium

A cirkóniumot és hafniumot a nagymérvü kémiai rokonság és a szoros geokémiai kapcsolat miatt együtt tárgyaljuk.

A cirkónium földkéregbeli gyakorisága jelenlegi ismereteink szerint megközeliti a 200 g/t-t, tehát meghatározásunk szigorú alkalmazásával már alig tekinthető «ritka fémnek». A gazdaságossági és a technológiai szempontok mégis indokolják, hogy ilyen értelemben foglalkozzunk vele.

A hafnium ellenben valódi ritka fém, a legkisebb gyakoriságú elemek csoportjába tartozik (földkéregbeli gyakorisága kb. 1 g/t).

A cirkónium elterjedésével a mélységi és vulkáni kőzetekben az utóbbi évtized során több tanulmány foglalkozott. H. DEGENHARDT (1957) a Harz hegység gránitjaiban átlagosan 175 g/t cirkónium tartalmat állapitott meg. Ez az érték jól egyezik L. AHRENS (1954) régebbi gránitátlagával (170 g/t). A Hf koncentráció átlagértéke gránitokban 3,2 g/t.

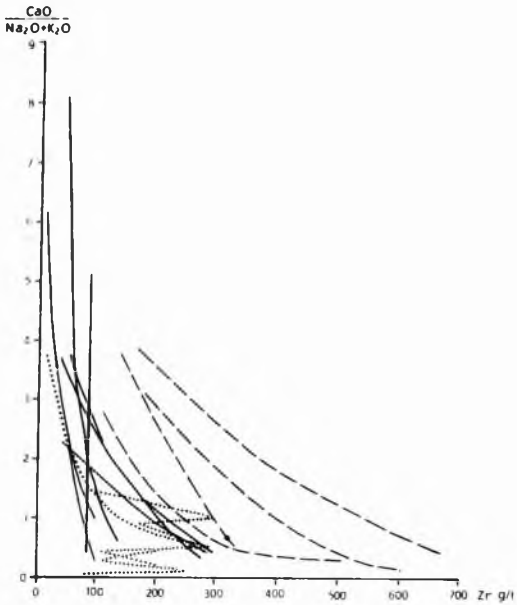
E. C. T. CHAO és M. FLEISCHER (1960) vulkáni és mélységi kőzetfajtákban vizsgálták a cirkónium eloszlását. Különböző területről származó azonos tipusú sorozatok vizsgálata révén a regionális tényezőket is figyelembe tudták venni. A Zr tartalmat a vulkáni és mélységi kőzeteknél is a savanyúsággal, továbbá a mészalkália aránnyal hozták összefüggésbe. Általános érvényú tapasztalat az, hogy a

SiO_2 tartalommal párhuzamosan a Zr mennyisége növekszik, a $\frac{CaO}{Na_2O + K_2O}$ viszony növekedésével viszont csökken. Az alkáligránitok, továbbá 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 különbözősége indokolja. Vizsgálataik eredményét a 12. ábrán mutatjuk be. A diagram vízszintes tengelyén a Zr értékek szerepelnek ppm-ben, a függőleges tengelyen a CaO/Na_2O+K_2O viszonyszámokat találjuk. A folytonos vonalak a tholeiites bazalt-andezit-dácit-riolit sorozatot jelentik, a szaggatott vonalak az alkáli olivin-bazalt-trachit sorozatot ábrázolják, végül a pontozott vonalak a mész-alkáli mélységi kőzetsorozatot jelentik. Azonos típusú vonalak jelzik a hasonló típusú, de különböző földrajzi helyről származó kőzetsorozatokat. Az ábrán jól követhető az alkáli tartalom 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 tünnek ki a legnagyobb Zr átlagértékekkel.

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 nefelinszienit-pegmatitokban dúsul, a Hf dúsulása inkább a gránitpegmatitokhoz kötött.

Gránitpegmatitok esetében a Zr és a Hf már a pegmatit kialakulást közvetlenül megelőző szakaszban is dúsul ugyan, legjelentősebb dúsulásuk azonban a pegmatitképződés C és D fázisában (700-600 C^o) következik be. A Hf tartalom a D fázisban kiváló cirkónium-ásványokban 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 ellenáll, így a kőzetek elbontásakor nagyrészt változatlanul maradva tovább szállítódik. 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 hafnium-termelésének fő forrásai.



12. ábra.

A Zr tartalom változása különböző magmatipusok esetén CHAO és FLEISCHER szerint

A Zr és Hf ásványai

Bár a cirkónium kb. 29 ásványban főkomponens, mégis alig néhány ásvány az, amely a cirkónium kinyerése szempontjából szóba jöhet. Legfontosabb, leggyakoribb és gyakorlati szempontból 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 kitermelésre érdemes mennyiségben csupán Braziliában 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 még az alvit, a cyrtolit 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 cirkóniumásvány-módosulatokban, különösen a cyrtolitban és az alvitban a Hf javára tolódik el a cirkonban mérhető értékekhez képest. Több szerző vizsgálatából nyert átlagértékek szerint a gránitok cirkonjában a Hf:Zr = 0,0027 (szélső értékek: 0,10 és 0,002). A cyrtolitban 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 cirkon-ásványok genetikai körülményeivel. Megfigyelték például azt, hogy a genetikai kapcsolatban lévő kőzetsorozatok savanyúbb differenciációs termékeinek cirkonját a Hf viszonylagos megnövekedése jellemzi. Ez arra utal, hogy a maradék-magmában a Hf:Zr arány kissé megemelkedik.

A cirkon-ásványok morfológiai adataiból az utóbbi években genetikai következtetéseket is levontak. LARSEN és POLDEWAART (1955) mintegy 200, különböző kőzetfajtákból szeparált cirkon-kristály viszonylagos méreteinek statisztikus eloszlása révén meg tudták különböztetni a különböző kőzetekhez tartozó cirkontársulásokat. Minden cirkon-együttest öt paraméterrel jellemeztek: közepes hosszúság, a hosszúság standard deviációja, közepes szélesség, a szélesség standard deviációja és a főtengely 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 alluviális 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 kerül 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 titán-ásványokban is gazdagok. Ujabban Chilében is találtak gazdag alluviális telepeket, hasznositásuk folyamatban van. Braziliában baddeleyit tartalmú tengerparti telepeket találtak, ipari mennyiségü cirkónium tartalommal.

Pegmatitokban, továbbá gránitok kontakt zónáiban a cirkon tartalom gyakran eléri az ipari koncentrációt is. Mivel azonban a laza, homokos üledékekből kinyerése sokkal könnyebb és gazdaságosabb, igy a primér magmás előfordulásokból történő jelentősebb cirkónium termelésről ez idő szerint nincs tudomásunk.

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

A Zr és Hf világgazdasági adatai

A cirkónium ipari jelentősége, széleskörü atomtechnikai alkalmazása miatt, az utóbbi évtizedben igen megnőtt. Alkalmazását olyan kedvező sajátságainak köszönheti mint: magas olvadáspont, nagy korrózió-ellenálló képesség, termikus neutronokra vonatkoztatott kis befogási keresztmetszet (0,18 barn). Egyes cirkónium tartalmú ötvözetek korrózióállósága még a tiszta cirkóniuménál is jobb, mechanikai tulajdonságaik folytán tehát olyan reaktorokban, ahol forró vizgőz korróziós hatása ellen kivánnak védekezni, a cirkónium-ötvözeteket mint szerkezeti anyagot alkalmazzák (pl. a fütőelemek burkolására).

Reaktorban való alkalmazás esetén hátrányos, ha a cirkóniumban hafnium-szennyezés van, mert a hafnium neutronbefogási keresztmetszete jóval nagyobb lévén, (115 barn) lerontja a cirkónium előnyös tulajdonságát. A hafniumot emiatt «reaktorméreg»-nek tekintik, tehát a reaktorban alkalmazandó cirkónium tisztitására igen nagy gondot kell forditani. (A tisztitásra kidolgozott technológiai eljárások közül megemlitjük a KROLL-féle módszert, melynek lényege abban áll, hogy cirkóniumtetrakloridot állitanak elő és ezt fölös mennyiségben alkalmazott fém Na-mal 500 C^{o} körüli hőmérsékleten redukálják. Az elválasztásra újabban ioncserés eljárásokat is alkalmaznak.)

A cirkóniumnak más fontos alkalmazási területei is vannak, igy például a cirkóniumkarbid kiváló csiszoló anyag, a ZrO tűzálló kerámiai massza készitéséhez igen jól használható. Alkalmazzák még a világitástechnikában és az elektrontechnikában is. Kiváló tulajdonságú acélötvöző.

A hafniumot magas olvadáspontja és erős elektronemissziós képessége miatt az izzólámpagyártásban és a rádiócsőgyártásban alkalmazzák. Wolframmal és molibdénnel ötvözve röntgencsövek katódjaként használható. A Zr-mal ellentétes sajátsága -- nagy neutronabszorpcióképessége -- miatt moderátoranyagként alkalmazzák a reaktorok szabályozórúdjaiban. Igy ugyanaz a tulajdonsága, mely reaktorbeli alkalmazásának egyik esetében mint hátrány szerepelt, más esetben előnyként jelentkezik.

A termelt mennyiség a Zr iránti kereslet növekedésével párhuzamosan növekszik. Ausztráliában például 1950-ben 36 000 t ZrO_2-t nyertek ki, 1959-ben a termelés 110 000 t-ra nőtt. Ausztrália adja a világtermelésnek kb. 80 %-át.

A hafnium-mentes cirkónium világpiaci ára 12 dollár/kg.

A hafnium-termelés 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 ppm) illetve a bazaltokban és diabázokban észlelt átlagos gyakorisága (1,0 ppm) 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 vizsgálták a kőzetekben lévő molibdén tartalom megoszlását a kőzetképző ásványok között. A gránitos kőzetre 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 kvarckristályaiban található a legkevesebb Mo: az összes mo-

libdén tartalomnak 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 ppm-et is eléri. Ezt a viszonylagos Mo dúsulást a Mo^{4+} és a Ti^{4+} ionkristálykémiai rokonsága indokolja:

	Ti^{4+}	Mo^{4+}
ionsugár (Å)	0,64	0,68
elektronegativitás	1,6	1,6

Kristálykémiai rokonság a molibdén valamely ionos alakja és más elem ionja között nem áll fenn, mert például a Si^{4+}-t csak a Mo^{6+} helyettesithetné, de kristályszerkezeti megfontolások alapján ez a helyettesités nem valószinűsithető. Feltételezik tehát, hogy a molibdén a földpátokban izomorf helyettesitőként legfeljebb csak kis részben van jelen, nagyobbrészt adszorpció révén kerül az ásványba.

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

A pegmatitok földpátja Mo-ben általában szegényebb, mint az anyakőzet földpátja. A gránitmagmatizmushoz kapcsolódó jelentékenyebb molibdén-dúsulások az utómagmás fázisban fordulnak elő a pneumatolitos és a pegmatitos fázisban (szienitpegmatitokban is); a Mo sok esetben a greizenesedésnek és a metaszomatózisnak jellemző nyomeleme. A hires coloradói Climax bánya molibdenit telepe a gránitmagmatizmus hidrotermális fázisához kapcsolódik. A molibdenit a kontakt zónának is gyakori pneumatolitos ásványa, különösen gyakori gránit és mészkő, vagy más karbonátos kőzet határán.

Ismerünk ezeken kivül 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 csapadékként 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 oldhatóságuk miatt a magma korai kristályosodásakor nem csapódnak ki, a maradék-magmában viszont a megnövekedő 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 molibdén tartalma a következő:

galenit	20 ppm
szfalerit	10-100 ppm
kalkopirit	70 ppm (egy esetben 900 ppm)
pirit	20- 30 ppm
arzenopirit	60 ppm

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 jordisit-nek nevezik.

A Mo oxidjai

Molibdit: MoO_3 (molibdéntrioxid) kb. 66 % Mo tartalommal. Természetes előfordulása régebben nem volt ismeretes, újabban Csehszlovákiában CECH és POVONDRA (1963) természetes ásványként is megtalálták. A molibdenit hidrotermális mállási termékként jelenik meg a molibdenitet tartalmazó telérkvarc üregeiben. Világos zöldessárga, vagy szintelen finom tűk, esetleg lemezkék alakjában jelenik meg. Tulajdonságai megegyeznek a laboratóriumban előállítható MoO_3-éval.

Az ilsemannit a Mo különböző vegyértékű (főleg öt- és hat vegyértékű) alakjának keverékoxidja. Aránylag ritkán fordul elő; rendszerint kolloid alakban, kékes

szinben előfúnő ásvány, kémiai összetétele bizonytalan. Alaszka félszigeten, a "Tíz ezer füst" völgyében jól ismert az ilsemannit előfordulása.

Keverékoxidok. A Mo-nek más fémekkel együtt képezett oxidjai sokkal gyakoribbak, mint önálló oxidjai. Ilyenek: a ferri-molibdit, vagy molibdénokker, melynek DANA szerinti összetétele a következő:

Fe_2O_3 $3MoO_3$. $8H_2O$, vagyis ferri-vassal alkotott kettős oxid, hidrátviztartalommal. Felszini málláskor keletkezik. Összetétele más szerzők szerint nem állandó, szine a vasoxid mennyisége szerint változik. A molibdit kinyerésre alkalmas mennyiségű előfordulását nem ismerjük.

A molibdátok 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: $PbMoO_4$, Mo-t 26 %-nyi mennyiségben tartalmaz. Ez a legfontosabb molibdát, mert viszonylag elég gyakori, s hasznosított telepszerű előfordulása is ismeretes (Arizona és Ausztria). A wulfenit általában a galenitek oxidációs zónájában fordul elő. J. N. FAICK és F. A. HILDEBRAND (1958) szerint a wulfenit is egy izomorf keveréksorozat szélső tagja, a másik szélső tag a stolzit: $PbWO_4$. E sorozatnak egy közbülső tagja a chillagit: 3 $PbWO_4$ $PbMoO_4$.

A molibdátok közül megemlitendő még a réz molibdátja, a lindgrenit $Cu_{12}(MoO_4)_8(OH)_8$, mely a molibdénnek a rézzel való szoros geokémiai asszociációja miatt figyelemre méltó.

A fontosabb Mo előfordulások

J. LOMBARD (1958) a fontosabb molibdén előfordulásokat öt genetikai főtipusba sorolta és e tipusokat az őket képviselő ismertebb telepről nevezte el:

1. Climax-tipus. Gránitos, vagy átalakult kőzetben molibdenit kiválás, rendszerint a kőzetet áttörő kvarctelérekben. A Mo ebben a teleptipusban W-mal, Sn-mal, és néha Bi-tal is társulhat.

2. Azegour-tipus. Gránittal érintkező metamorf mészkőben (tektit, szkarn) fellépő molibdenit dúsulás. Társelemként W és Cu léphet fel, néha magnetit is előfordul.

3. Közép-európai (Ausztria)-tipus. Wulfenit-telepek, rendszerint mészkőben impregnáció formájában.

4. Bingham-tipus. Impregnációs ún. «porfiros» rézérctelepekben járulékosan előforduló molibdén. (Vitatható, hogy genetikailag ez a tipus nem sorolható-e az 1. tipusba?)

5. Hasznosítható üledékes molibdénelőfordulások. Rendszerint vanádiummal társultan, szerves üledékekben találhatók. Ide sorolható még a bauxitokban, mangán-ércekben stb. jelentkező dúsulás is.

Savanyú magmatizmussal közvetlen genetikai kapcsolatban áll a felsorolt teleptipusok közül az 1., 2. és 4. tipus, itt tehát csak ezekkel foglalkozunk.

Gránitmagmatizmussal összefüggő Mo-dúsulás a következő folyamatok kapcsán mutatkozik:

a) Kálium-metaszomatózis. Csaknem minden molibdén-dúsulásnál kimutathatók ennek jelei; K-felesleg, K-földpátok viszonylagos túlsúlya stb. Fontosabb telepek: Azegour, Marokkó.

b) Szilicifikáció. A molibdén-koncentráció és a szilicifikáció mértéke rendszerint egyenes arányban változik.

c) Greizenesedés, (ezzel kapcsolatos pl. a kameruni Mo-telep).

d) Pegmatitosodás. Az ezzel kapcsolatos Mo-dúsulások közismertek ugyan, de kifejezetten pegmatitos molibdéntelepet csak DNy-Afrikában és Kinában tartanak nyilván. (A climaxi telepben a Mo pegmatitos dúsulása a pneumatolitos és hidrotermális dúsulás mellett kisebb jelentőségü).

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

A legismertebb, a világtermelésben számottevő Mo előfordulások:

A telep megnevezése és helye	Lombard-féle teleptipus
Climax, Colorado (USA)	1. tipus
Cameroun (Afrika)	«
Kazaksztan (Szovjetunió)	«
La Corne (Kanada)	«
Terre-Neuve (Kanada)	«
Knaben (Norvégia)	«
Kaukázus (Szovjetunió)	2. tipus

A telep megnevezése és helye	Lombard-féle teleptipus
Azegour (Marokkó)	2. tipus
Bleiberg, Karintia (Ausztria)	3. tipus
Braden bánya (Chile)	4. tipus
Bringham, Utah (USA)	«
Mannsfeld (rézpala) (NDK)	5. tipus

A Mo dúsulások felkutatása

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

A Mo leggyakrabban a következő elemekkel társul:

Wolfram. Társulásukra már a powellit--scheelit, illetve a wulfenit--stolzit izomorf sorok és közbülső keveréktagjaik felsorolásánál utaltunk. Ilyen ásványtársulás ismeretes a «Tizezer füst» völgyében (Alaszka) lévő, fumarolás eredetű előfordulásban. A Mo^{4+} és a W^{4+} ionok sugarának azonossága indokolja a kristálykémiai rokonságot. FERSZMAN (1940) szerint a Mo-W-(Sn) társulás az egyik legtipikusabb esete a geokémiai korrelációnak.

Urán. Gyakori a Mo és U társulása. Jellemző példa erre a J. A. SARCIA és J. GEFFROY (1954) által leirt kameruni pegmatitos telep. Itt az U szurokérc, vagy uraninit alakban van jelen. Bár e két elem dúsulásának maximuma nem esik egybe, ilyen teleptipusoknál a helyszini sugárzásmérések a Mo-dúsulás felismeréséhez mégis segitséget nyújthatnak.

Réz. Közismert és gyakorlati szempontból talán legfontosabb a Mo-Cu kapcsolat, mert az ún. «porfiros» rézércek telepeiben a Mo jelentős előfordulásait tartják nyilván (pl. Bingham). A rézércek «porfiros» jellege tehát Mo jelenlétére utalhat. A mannsfeldi rézpalából is kinyerik a Mo-t. A réz könnyű analitikai kimutatása nagyon elősegiti az ilyen teleptipusok felismerését.

Titán. A bázisosabb kőzetekben a Mo és Ti tartalom párhuzamosan változik.

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

A társelemek tehát -- mint az már az előbbi felsorolásból is kitűnik -- nem minden teleptipusnál azonosak.

Az észak-transzbajkáliai Mo telep elemkorrelációit. A. W. GAGANOW és A. M. KROPATSCHEW (1962) vizsgálta statisztikus módszerek alkalmazásával. Meghatározták a primér molibdenites kvarctelér és a telep oxidációs zónájának elemeloszlását. (A statisztikus elemzést természetesen megelőzte mindkét zóna ásványos összetételének vizsgálata.) A primér ércesedésben a molibdenit mellett pirit, kalkopirit, galenit, szfalerit, tetraedrit szerepel, mig 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 elempárokra: Pb-Ag, Pb-Zn, Pb-Au, Mo-Cu, Mo-Au, Mo-Zn, Mo-Pb, Cu-Ag és Ag-Au. A primér érceben a korrelációs együttható 0,75-nél nagyobb volt a Pb-Zn és 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 felszini, felszinközeli folyamatokban a Mo, Cu és a Zn migrációképessége egyaránt nagy.

Molibdénes ércesedés felett -- nem túl vastag talajtakaró esetén -- egyes területeken a Mo közvetlen kimutatásán alapuló talajmetallometriai mérések is pozitiv eredménnyel jártak. A talajok átlagos Mo tartalma 1,4 ppm, igy 10 ppm-nél nagyobb Mo tartalom már ércindikációt jelezhet. Ha a talaj alkálikus, vagy meszes jellegu, 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 u.i. jól észlelhető Mo-anomáliákat mutatott ki.

A Mo gazdasági adatai

A molibdén fő fogyasztója -- hosszú idők óta -- az acélipar. A molibdén tartalmú acél tulajdonságai sok szempontból kedvezőbbek, mint a Cr és Mn tartalmú acéloké (hőállás, korrózióállás, nagy mágneses permeabilitás). Molibdénötvözeteket használnak hőkiterjedés nélküli órarugók készitéséhez. A Mo az elektroncsőgyártásban és speciális izzólámpák izzószálának előállitásánál is alkalmazást nyer. Polimerizációs vegyi folyamatoknál katalizátorfémként alkalmazzák.

A molibdén iránti érdeklődés továbbfokozódása várható az atomkorszakban, mert előnyös tulajdonsága -- kis neutronbefogási keresztmetszete (2,4 barn) -- következtében nagyhőmérsékletű atomreaktorokban szerkezeti anyagként jól beválik.

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

A világtermelés az utóbbi 10 évben lényegesen nem változott, legfeljebb bizonyos ingadozásokat mutat, az 1955 előttihez képest azonban lényegesen megnőtt. 1956-ban a világtermelést -- MoS_2-ben megadva -- 48 000 tonnára becsülték. E mennyiségnek csaknem 90 %-át a Climax-i telep szolgáltatja.

A világ molibdénkészletét 1 250 000 tonnára becsülik, de ebbe a Szovjetunióban újabban megismert telepek becsült készletei nincsenek beleszámitva.

A molibdén világpiaci ára 1955-ben kg-onként 8-9 dollár volt.

R é n i u m

A Re a földkéreg egyik legritkább eleme. A természetben 4 és 7 vegyértékű alakban fordul elő. A különböző kőzettipusokban észlelt gyakorisági adatai alapján a Re «granitofil» jellege nem egyértelmü. Tekintve azonban, hogy jelentős dúsulása főként a Mo-W ásványokhoz kapcsolódik, igy 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-mel 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 az indokolja, hogy a ReS_2 kristályszerkezete hasonló a MoS_2 szerkezetéhez.

Várható lenne, hogy a Re a molibdátokban is hasonlóan dúsuljon, mert a Re^{7+} ion sugara (0,56 Å) is hasonló a Mo^{6+} ion sugarához (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 Re viselkedése különböző. A Re-vegyületek 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 helyettesitőként jelenik meg. Legújabban 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 djezkazgani szulfidos ólom-rézérc telepben találtak olyan kolloid aggregátumokat -- főleg bornit felszinének közelében -- melynek Re tartalma lokális mikroröntgen vizsgálat alapján a 40-50 %-ot is elérte. A réniumon kivül ebben az aggregátumban kb. 20-30 % rezet is kimutattak, más fém azonban nem mutatkozott jelentősebb mennyiségben. A Re és Cu százalékos mennyiségeit molekulasúlynyi mennyiségekre átszámolva, a Re: Cu arány 1:1-nek adódott. Feltételezhető és fizikai vizsgálatokkal alá is támasztható, hogy a kolloid megjelenésü ásvány rénium-réz szulfid. Kémiai elemzésre elegendő mennyiségű ásványt a szerzőknek nem sikerült összegyűjteni.

Valószinüleg ugyanezt az ásványt találták meg M. CAPITANT és munkatársai (1963) Katangában a kipushii molibdenit telep ércásványai között. A több tizszázaléknyi nagyságrendű Re-ot tartalmazó ásvány tennantit és molibdenit határfelületén, szürkés-barnás amorf anyagként található.

Gyakorlatilag a molibdenitek Re tartalma a legjelentősebb, mert a Re kinyerése főleg ezekből történik. Többen foglalkoztak azzal a kérdéssel, hogy a Re a molibdenitben miként jelenik meg.

Laboratóriumban vizes, savas, lúgos kezeléssel a molibdenitből a Re nagy része könnyen kioldható (könnyebben mint maga a Mo), viszont a visszamaradt Re huzamos kezeléssel sem távolitható el. E megfigyeléskből arra következtethetünk,

hogy a Re-nak csak kis része épül izomorf helyettesitőként a molibdenit rácsába, s ez nehezen oldható ki. A Re könnyen távozó, nagyobb része a rács hibahelyein, mikrohézagokban stb. helyezkedik el.

A molibdenit keletkezési körülményei és Re tartalma között is kerestek összefüggést. Az eddigi vizsgálati eredmények (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 ppm Re-ot találtak, ellenben a magas hőmérsékletű pegmatitos-pneumatolitos fázishoz tartozó molibdenitekben csak 20 ppm Re tartalom volt.

V. V. MOGAROVSZKIJ (1963) az általa vizsgált molibdenit telep esetében a molibdenit Re és Se tartalma között tapasztalt lineáris kapcsolatot.

Réz tartalmú telepekben található molibdenitek rendszerint jelentékenyebb Re nyomokat tartalmaznak.

A «porfiros» rézérc telepek molibdenitje Re tartalomra feltétlenül megvizsgálandó. Rézércben is nem egyszer találnak Re-dúsulást. Az újabb szovjet irodalomban arra is találunk utalást, hogy bornit koncentrátumban 56 % Cu-t és 150 ppm Re-ot találtak. Kérdés, hogy ebben az esetben a Re a bornitba épült-e be? Lehetséges, hogy ebben az esetben is az emlitett kolloid Re ásvány volt jelen, igen nehezen felismerhető módon, finom eloszlásban és kis mennyiségben.

Néhány pegmatitásványban is találtak kisebb Re-dúsulást, igy a cirkon alvit változatában, a kolumbitokban, tantalitokban, a ritkaföldfémek ásványaiban stb.

A Re gazdasági adatai

A réniumot általában melléktermékként nyerik; molibdenit és más szulfidos ércek pörkölésénél a Re a szálló porban dúsul. A mannsfeldi rézpala feldolgozásánál is előállitanak kevés Re-ot.

A rénium igen értékes tulajdonságokkal rendelkező ritkafém. Széleskörü elterjedésének nagy ritkasága és ebből következő magas világpiaci ára emel gátat

Olvadáspontja 3170 C^{o}, sűrűsége 21. Mechanikai tulajdonságai igen jók, sokszor használható a platinafémek helyettesitésére. Igy például 2000 C^{o} feletti hőmérsékletek mérésére szolgáló termoelemek anyagaként jól bevált. Korrózióállósága is

kiváló, ezért erősen igénybe vett elektromos érintkezés készítésénél igen bevált. A kémiai ipar katalizátorként alkalmazza.

1955-ben a világtermelés 1 tonna volt, ez az érték 1960-ra kb 10 tonnára nőtt (a termelési adatokban a Szovjetunió termelése nem szerepel) A Szovjetunióban 100-150 ppm Re-ot tartalmazó molibdenitekből mintegy évi 200 kg Re-ot nyernek ki (1958). A Re termelése világszerte fokozható lenne, mert a legtöbb esetben a molibdénércek feldolgozásánál a réniumot figyelmen kivül hagyják. Igy például a svédországi és norvégiai molibdenitekből, melyeknek Re tartalma meghaladja a 150 ppm-et, a Re-ot nem nyerik ki.

A világpiaci ár a termék minősége szerint változik. Rénium-szinpor ára kg-onként kb. 1250 dollár (1959). Lemez, vagy huzal formában 1 kg rénium ára 2-3 ezer dollár.

Ó n

Az ón tipikusan pneumatolitos elem, ritkábban magashőmérsékletű hidrotermális képződményekben is jelentkezik. Pegmatitképződésnél is csak a pneumatolitos fázisban dúsul.

A gránitok ón tartalma meglehetősen változó. Azokban a gránitokban, melyekben nincs jelentékeny ón dúsulás, ott az átlagos ón tartalom nem több, mint 3-5 g/t, ami nagyjából a clark-értéknek felel meg. Az ónhordozó gránitokban gyakran tizszeres dúsulás is előfordul, vagyis ezek ón tartalma 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 kitünt, 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 Sn^{4+} valószinűleg a Ti^{4+}-t helyettesiti, erre az ionok hasonló mérete és elektronegativitása is lehetőséget ad.

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

A gránitokban az ón nemcsak az ásványokban (izomorf helyettesités révén) fordul elő, hanem mikroszkópi méretű önálló ásványszemcsékben, kassziteritként

is megjelenik. Ezt indokolja, hogy a biotiton kivül a többi kőzetképző ásványban izomorf Sn-helyettesitésre kevés a lehetőség, igy az ón önálló ásvány alkotására kényszerül. Megjegyzendő azonban, hogy a gránitokban nehéz eldönteni a kasszi-terit elsődleges magmás eredetét.

J. JEDWAB (1956) megvizsgálta az ónhordozó gránitok biotitjának ón tartalmát és azt átlagosan 280 g/t-nak találta. (Ez az érték kb. kétszerese a nem ónhordozó gránitok biotitjában található ón koncentrációnak.)

Az ónhordozó gránitok kőzettani és geokémiai jellegét is igyekeztek megállapitani. E gránitokat a viszonylag nagy Si és K tartalom, valamint kicsiny Ca tartalom jellemzi. Gyakran található bennük monacit is. Az emlitett jellegek nem tekinthetők kizárólagos ismertető jegyeknek, vagyis az extrém savanyú gránitok nem okvetlenül ónhordozók. Ugyanakkor azonban az amfibolos, vagy piroxénes gránitok, továbbá a granodioritok általában nem hordoznak ónt.

Az ón ásványai

Az ón 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 vastartalmával (RAMDOHR, 1960). Színének sötétedése ellenben mindig összefügg vastartalmának fokozódásával.

A kassziterit képződés klasszikus elmélete szerint az ón eredetileg SnF_4-ként vándorol és csak később, vizgőz hatására és alacsonyabb hőmérsékleten alakul át SnO_2-dá.

$$SnF_4 + 2H_2O \rightarrow 4\ HF + SnO_2 \text{ (savanyú közegben)}$$

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

BARSUKOV (1957) megkisérli a kétféle elképzelés áthidalását, amennyiben szerinte ónfluorid szállitás lugos közegben is lehetséges a következő kémiai egyenletek alapján:

$$Na_2Sn(OH,F)_6 + 2H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 2NaF + 2HF$$

A $Sn(OH)_4$ vízleadással SnO_2-dá alakul:

$$Sn(OH)_4 \rightleftarrows SnO_2 + 2H_2O$$

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

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

A kassziteritek nyomelemvizsgálatával -- többek között -- BORISZENKO (1959) és legújabban STUMPFL (1963) foglalkozott. BORISZENKO főleg a szkandium és nióbium helyettesitéseket tanulmányozta. Megfigyelései szerint a Sc tartalmú kassziteritekben a Nb is mindig megtalálható. Szerző szerint ez a két nyomelem az alábbi kettős helyettesités révén léphet a kassziterit-rácsba az ón helyére:

$$2\ Sn^{4+} \longrightarrow Sc^{3+} + Nb^{5+}$$

STUMPFL adatai nem támasztják alá a Sc és Nb korrelációját; inkább azt a véleményt valószinűsitik, hogy a beépülő nyomelemek mennyisége az ásvány képződési hőmérsékletétől függ.

A hidrotermális szulfidos érctelepekben a kétértékű Sn szulfidjai fordulhatnak elő:

sztannin ($Cu_2Fe\ Sn\ S_4$)
teallit ($SnPb\ S_2$)
herzenbergit (SnS).

A szulfidos ónásványok jelentősége messze elmarad a kassziterité mögött.

A fontosabb ontelepek

Az óntelepek mindig gránittal, vagy más savanyú kőzettel állnak szoros összefüggésben. Az óntelepek részben a gránit pneumatolitos, pegmatitos öveiben találhatók, ritkábban impregnációként jelentkeznek. Ez utóbbi megjelenési mód alárendeltebb gazdasági jelentőségű. A nagy hőmérsékletű hidrotermalitokban az Sn szulfidjai is előfordulnak. Ipari szempontból jelentősek a gránittömegek közelében képződött alluviális és eluviális Sn telepek is.

Az ón klasszikus lelőhelye Anglia Cornwall tartománya volt, ahol az ón bányászatának sok évszázados, történelmi hagyománya van. Napjainkban a cornwalli előfordulás jelentősége már csekély. Az óntelep devon kori, turmalinos, porfiros, kétcsillámú gránithoz kapcsolódó, pneumatolitos típusú előfordulás.
Egyes helyeken hidrotermális zónákban is előfordul ónérc.

Kínában (Ko Kiéou környéke) jelentős ónelőfordulást ismerünk; ez szolgáltatja a világ óntermelésének mintegy 15 %-át. Az óntelep gránit és mészkő érintkezésén fejlődött ki.

Igen jelentős Malaysia alluviális ónelőfordulása, mely a világtermelésnek körülbelül 1/3-át adja. Az alluvium 1 m^3-e átlagosan kb. 200 g ónt tartalmaz (vagyis mintegy 100 g/t-át). Az alluviális telepekből az ón kinyerése igen gazdaságos, mert egyrészt felszinközeliek, másrészt feldolgozásuknál 90 %-os kihozatal is elérhető.

Nigériában és Indonéziában is főként alluviális telepekből történik az ón kinyerése.

A Csch-Szász Érchegység -- ma már alárendelt jelentőségű -- hidrotermális szulfidos telepében a sztannin wolframittal és szfalerittel együtt jelenik meg.

Az ónelőfordulások felkutatásának módszerei

Mivel az ón dúsulása mindig gránitmagmatizmushoz kapcsolódik, óntelepek kutatásakor az ónhordozó gránitokat és azok lehordási területét kell vizsgálni. Az ónhordozó gránitok jellegeit az előzők során már nagyrészt ismertettük, e jellegek megkeresése segitséget nyújt az ón-prospekciónál.

A Sn-hordozó gránitok kőzettani jellemzői: biotitos vagy kétcsillámú savanyú

alkáligránitok, gyakran pneumatolitos hatásra muszkovitosodott, greizenesedett, turmalinosodott formában. Természetesen e kedvező petrográfiai jellegek még nem biztositékot, csak lehetőséget adnak az ón jelenlétére.

Az ónhordozó gránitok felismerésére a geokémiai vizsgálat szolgáltat biztosabb adatokat. A legjellemzőbb geokémiai utalást a biotitok megnövekedett óntartalma adja. Általános megfigyelés az, hogy az ónhordozó gránitok biotitjában legalább háromszor, de néha ötször, esetleg tizszer annyi az Sn, mint a steril gránitokéban. Más nyomelemek -- Li, Be, W, U ritka földfémek stb. -- felszaporodása is szolgálhat geokémiai indikátorul.

M. KRAFT (1962) azt vizsgálta, hogy a greizenesedés folyamata alatt a mellékkőzetben migráló Sn és W nyomok mennyiben használhatók az ónércesedés felkutatására. Megállapitotta, hogy a pneumatolitos (és részben a 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 primér diszperziós udvart képezhetnek. Ezek felkutatása tehát a prospekció hasznos támasza.

OZEROV (1937), az általa stannometriának nevezett prospekciós eljárásnál 0,05 % Sn tartalmat már kifejezetten pozitiv ón-indikációnak minősitett.

Az ón-prospekciónál a kőzettani és geokémiai jellegeken kivül a gránitmasszivum szerkezete, kora, a kontakt kőzet jellege is figyelembe veendő. (Variszkuszi gránitok között gyakori az ónhordozó tipus.)

Az ón gazdasági adatai

Az ón bányászatának története a régmult időkbe nyúlik vissza. A bronz, melyben az ón az egyik ötvöző, már az őskorban igen jelentős fémanyag volt.

Az ón iránt megnyilvánuló kereslet az idők folyamán erősen változott; ezt árának ingadozása is követte. 1953-ben nemzetközi egyezmény született az ón termelésének szabályozására, s ez árának bizonyos mértékű stabilizálásához vezetett

Az ón legfőbb fogyasztója ma a konzervipar, ahol a «fehér bádog», vagyis az olvasztott ónba mártott vasbádog a konzervdobozok korrózióálló anyaga.

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

Az eladásra kerülő ónkoncentrátumok tisztaságát elég szigorú követelmények biztositják. 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 világ óntermelése kb. évi 160 000 tonna. A fő termelő Malaysia, mely több mint évi 50 000 tonnát szolgáltat, ezenkivül Indonézia, Bolivia, Kina és a Szovjetunió termelése jelentős; kb. évi 20-20 ezer tonna.

W o l f r a m

Tipusosan granitofil jellegű elem, főként az igen savanyú káligránitokban dúsul. Telepszerű dúsulásai pneumatolitos és hidrotermális hatásokra keletkeztek. Gyakori kisérője az ónércelepeknek.

P. G. JEFFREY (1959) a wolfram eloszlását a különböző kőzettipusokban és a kőzetképző ásványokban is megvizsgálta. Szerző vizsgálatai szerint egy Ugandából származó gránitminta ásványaiban a W a 9. sz. táblázaton feltüntetett arányban oszlik meg.

9. sz. táblázat

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

	Az ásvány mennyisége (%)	Az ásvány W-tartalma (ppm)	A gránitra átszámitott W tartalom (ppm)
Kvarc+földpát	95	0,2	0,2
magnetit	3	21,9	0,7
ilmenit	1	24,0	0,2
cirkon+biotit+gránát+nehézásványok	1	17,5	0,2
		Összesen:	1,3

A táblázat adataiból látható, hogy a wolfram mennyisége a kvarcban és a földpátokban elenyésző, a Si-ot a szilikátrácsban nem helyettesiti. Főleg a magnètitben, az ilmenitben és a biotitokban dúsul.

A W fontosabb ásványai

A wolfram a természetben primér módon csak wolframát WO_4^{2-} alakban fordul elő. A természetes wolframátoknak két főcsoportja van: a monoklin wolframit-csoport és a tetragonális scheelit-csoport.

A wolframit-csoport vas- és mangánwolframát 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 wolframitoknak 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 hidrotermális hatásra jönnek létre. A ferberitet a wolframittól mikroszkóp alatt is nehéz megkülönböztetni, a hübnerit felismerése viszont könnyebb.

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

h/f	> 0,8	: pegmatitos	eredetű wolframitok
h/f	0,8--0,1 között	: pneumatolitos	eredetű wolframitok
h/f	< 0,1	: hidrotermális	eredetű wolframitok

A különböző genetikájú wolframitok nyomelemtársulására vonatkozóan is vannak adataink. Jelentős a pegmatitos wolframitok Nb és Ta tartalma. I. G. GANEEV és N. P. SECHINA (1962) tanulmányozta a Sc és Y izomorf helyettesitésének módját a wolframitokban. Valószinűnek tartják, hogy e helyettesitések a következőképpen jönnek létre:

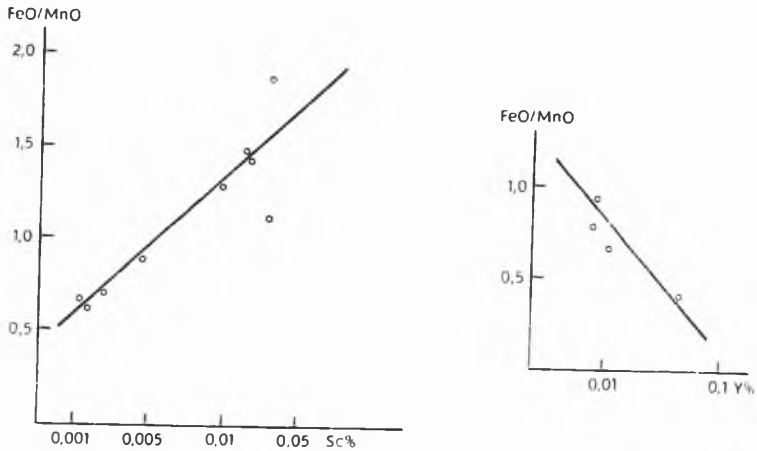
$$3\ Fe^{2+} \longrightarrow 2\ Sc^{3+}$$
$$3\ Mn^{2+} \longrightarrow 2\ Y^{3+}$$

Feltételezésüket az ionsugarak hasonlósága indokolja:

$$r_{Fe^{2+}} = 0{,}83\ \text{Å} \qquad r_{Mn^{2+}} = 0{,}91\ \text{Å}$$

$$r_{Sc^{3+}} = 0{,}83\ \text{Å} \qquad r_{Y^{3+}} = 1{,}06\ \text{Å}$$

A tapasztalat alátámasztja a fenti elképzelést, mert a Sc tartalom a wolframitok Fe^{2+} tartalmával párhuzamosan növekszik, az Y tartalom viszont csökken (13. ábra).



13. ábra.

A Sc és Y tartalom változása a wolframitok Fe^{++} tartalmának függvényében GANEEV és SECHINO nyomán

A scheelit-csoportba tartozik a scheelit, a stolzit, a chillagit és a kuroscheelit.

A scheelit ($CaWO_4$) primér módon szkarn-képződményekben, szekundér módon wolframit telepek hidrotermális elbontásakor keletkezik. Régebben a wolfram kinyerése főként csak wolframittelepekből történt, újabban a scheelites telepek jelentősége is megnőtt. Utóbbiak ma csaknem ugyanannyi wolframot szolgáltatnak a világpiacnak, mint az előbbiek.

A scheelit gyakran jelentős Mo-tartalmu; a változó mennyiségű molibdén izo-

morf helyettesitőként épül a rácsba, és keveréksorozatot hoz létre. A sorozat Mo-ben legdúsabb tagja a powellit ($CaMoO_4$), ahol a wolframát gyök szerepét teljes mértékben átveszi a molibdát gyök.

A stolzit a $PbWO_4$ tetragonális módosulata; a monoklin módosulatot raspit-nak nevezik. Stolzit többek között Zinnwaldban és Bleibergben fordul elő.

A chillagit: $Pb(W,Mo)O_4$ lényegében a stolzit és wulfenit elegykristálya.

A kuproscheelit: $(Ca, Cu)WO_4$ szintén egy keveréksorozatnak általános tagja. A rézben legdúsabb tagokat kuprotungsztit néven emlitik.

A fontosabb W telepek

A wolfram gazdaságos kinyerése csaknem egy évszázados multra tekint vissza. 1913 óta Kina a legfontosabb wolframtermelő ország. Mellette az Egyesült Államok, a Szovjetunió, Brazilia, Bolivia, Portugália, Malaysia és Ausztrália termel jelentékenyebb mennyiségű W-ot.

Kina legfontosabb W telepei Kiangsi tartományban vannak, genetikailag a nanlingi mezozóos gránitbatolithoz kapcsolódnak. A wolframit tartalmú kvarctelérek vagy a gránitban, vagy a batolitot környező üledékes kőzetben találhatók. A gránitot intenziv pneumatolitos hatás érte, ezt igazolja turmalin, fluorit, litiumcsillám tartalma. A turmalin gyakran az agyagos kontaktkőzetben is megtalálható. A gránitintruzió 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 wolframitos kvarctelérekben gyakori a scheelit is, de mennyisége nem jelentős. A wolframitot kassziterit, zinnwaldit, lepidolit, fluorit, beril, molibdenit, pirit, bizmutinit, egyes helyeken kalkopirit, szfalerit, galenit kiséri.

Az Egyesült Államok wolfram telepei 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 lévő kontakt metamorf scheelit telepekhez, eluviális torlatos scheelit telepekhez, illetve kvarctelérekhez kötött. Ahol a W-tartalmú kvarctelér karbonátos kőzetet tör át, ott a wolframot a scheelit tartalmazza, ahol a kvarctelér grániton hatol keresztül, ott hübneritként jelentkezik,

rendszerint fluorittal társulva. Nevadában alárendeltebb mennyiségben pegmatitos wolframérctelep is előfordul; ezekben a scheelit berillel és fluorittal együtt található.

A Szovjetunió wolfram telepei az ország északkeleti részén vannak. A területen pegmatitos, greizenes, kvarcteléres és szkarnos teleptipusok egyaránt előfordulnak; ezekben mind a wolframit, mind a scheelit gyakori.

Bolivia wolframérctelepei az ónérc telepekkel függnek össze. Az érctelepeket általában a granitbenyomulás kontakt zónájában lévő metamorf kvarcit zárja magába. A W többnyire wolframit alakban jelenik meg, de néhol a scheelit is megtalálható.

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

A legfontosabb wolfram telepek genetikai beosztását K. C. LI és WANG (1955) nyomán a következőkben adjuk:

Képződés		Telepkifejlődés	Példa
hőmérséklete (C°)	módja		
felszini		eluviális	Atolia, California
50 -- 200	epitermális	kvarcteléres	Nevada, Colorado (hübnerites telepek)
200 -- 300	mezotermális	«	Colorado, Kina (Kiangsi)
300 -- 500	hipotermális	«	Kina (Kiangsi), Bolivia Portugália, Ausztrália Malaysia, Burma
100 -- 800	pirometaszomatikus	kontaktmetamorf	California, Utah (scheelites telepek)
575 -- 1000	ortotektites	pegmatitos és szegregációs	Burma, Kina

Említést érdemel néhány európai wolfram telep is, bár ezek általában kisebb jelentőségüek. Európában legfontosabb a portugáliai előfordulás. Itt a wolframit gránit, gneisz és kambriumi pala kvarcteléreiben található. Kisérő ásványai: kasszitérit, pirit, kalkopirit, szfalerit. A portugáliai telepek átlagos WO_3 tartalma 1,0-1,5 %

A Német Demokratikus Köztársaság területén az Érchegység óntelepeiből a wolframot, mint az ónérc kisérőjét 1931 óta kinyerik. A bergeni gránitmasszivum exokontaktjában 1962-ben talált szkarnos, scheelites telepet szintén népgazdasági jelentőségünek tekintik.

A csehszlovákiai Přibramban a W-ot scheelit tartalmazza, mely apatittal, kaszsziterittel és uránérccel együtt fordul elő.

NDK és Csehszlovákia a wolfram világtermelésében nem foglalnak el jelentős helyet.

A W dúsulás kutatási módszerei

A nevezetesebb wolfram telepek, mint már emlitettük, többnyire az extrém savanyu (ónhordozó) káligránitokkal állnak kapcsolatban. Amit az ónhordozó gránitokra vonatkozóan az ón-prospekció kapcsán megjegyeztünk, ebben az esetben is hasznositható.

A wolfram analitikai meghatározása szinképelemző módszerrel viszonylag kis érzékenységű, ez gyors felkutatását nagy mértékben neheziti. A scheelit felismerésére azonban van alkalmas terepi kutató módszer, mely sok esetben eredményesen használható. E módszer a scheelit fluoreszcenciáján alapszik. 200-300 nm (milimikron) hullámhosszúságú ultraibolya fény hatására ui. a scheelit erőteljes világoskék szinben fluoreszkál. Ha a scheelit Mo-t is tartalmaz, akkor fluoreszcencia szine világossárgára, esetleg fehéresre változik. Molibdén-dús scheelit esetén a fluoreszcencia erősség lényegesen csökken. A hálózati feszültségtől függetlenitett, terepen hordozható ultraibolya lámpával a scheelit felismerését megkönnyithetjük.

A W gazdasági adatai

A wolframot főként a különleges acélok gyártásánál használják. Az ipar a wolframtartalmú acél ötvözetek különböző változatait alkalmazza, ezekben a W mennyisége tág határok között változik. Más fémekkel képezett ötvözetei (Ni-W, Co-Cr-W, W-Co) különböző iparágakban nyernek alkalmazást. A wolfram igen magas olvadáspontja (3400 C^o) miatt jól alkalmazható az elektrotechnikában és az izzólámpaiparban is.

A «Minerals Yearbook» adatai szerint 1956-ban a fő wolfram termelő ország-

gok összesen évi 75 000 tonna wolfram-érc koncentrátumot hoztak forgalomba (kb. 60 % WO_3 tartalommal). Az évi termelés a fontosabb wolframszállitó országok között igy oszlott meg:

Kina	18 000	tonna
USA	13 000	«
Szovjetunió	7 500	«
Portugália	5 000	«
Bolivia	4 700	«
Brazilia	2 000	«
Korea	5 000	«

(A többi ország évi termelése nem érte el a 2 000 tonnát.)

A wolfram világpiaci ára kg-onként 6,5 dollár (1956).

Ritka földfémek és szkandium

Az idők folyamán többször változott s 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 rendszámu yttriumot sorolják. E két utóbbi elem bevonását az indokolja, hogy helyük a periódusos rendszerben a III. oszlopban, közvetlenül a lantanidák fölött van, igy velük nagyfoku kémiai rokonságot mutatnak. Geokémiailag a szkandium azonban kissé eltérő jellegű, ezért ezt az elemet a csoporttól elkülönitve ugyan, de mégis azzal egyidejüleg tárgyaljuk.

Tulajdonképpen maga a «ritka földfém» elnevezés is kissé elévült, mert a földkéregbeli gyakoriságok pontosabb ismeretében ma már tudjuk, hogy e «ritka» fémek egyik-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. Mégis itt kell foglalkoznunk vele, mert fontosabb (ipari) dúsulásait az ón- és wolfram-ércekben, a niobátokban találjuk és egyetlen önálló ásványa, a thortveitit is főként gránitpegmatitokban fordul elő (Norvégia).

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

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

A két főcsoporton belül az yttrium-földeket még további három alcsoportra osztották:

«terbin-földek»: Gd, Tb
«erbin-földek»: Dy, Ho, Er, Tm
«ytterbin-földek»: Yb, Lu

A ritka földfémek két főcsoportjának elkülönülése főként kristálykémiai okokra vezethető vissza. Különbség van -- bár nem nagymértékű -- elsősorban ionsugaraikban. A cérium-földek esetében az ionsugarak csak kismérvű változást mutatnak

(1,1--1,2 Å között). Az yttrium-földek 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 cérium-földek esetén a koordinációs szám nagy (10, 11, 12); az yttriumföldeknél ez kisebb (6-tól 9-ig). Ezek a kristálykémiai tulajdonságok befolyásolják az önálló ásványok képződését és az idegen ásványokban való izomorf helyettesitést is.

A ritka földfémek előfordulása a gránitokban

A ritkaföldfémek eloszlására vonatkozó geokémiai adatok száma -- módszertani nehézségek miatt -- nem éri el az eddig tárgyalt elemekre vonatkozó adatmennyiséget. Következtetéseinket ezért csak e szórványos vizsgálatokra alapithatjuk.

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

A Ca-ot és Sr-ot gyakran helyettesitik ritka földfémek. A megegyező ionsugarú három vegyértékű ritka földfémek kétértékű elemek helyére lépnek. E helyettesités a GOLDSCHMIDT-féle «elembefogás» esetének felel meg. Ujabban az ilyen tipusú helyettesitéseket kettős helyettesitéssel magyarázzák, jelen esetben például ilyen módon:

$$(Ca,Sr)^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Na^{1+}$$

A feltételezést alátámasztja, hogy a szükséges Na-mennyiség ezekben az ásványokban megtalálható. A Ca-nak ritka földfémmel való helyettesitésére közismert példa az yttrium belépése a fluoritba; ezáltal yttrofluorit $(Ca,Y)F_2$ áll elő. Nagy mennyiségű Y esetén ezt az ásványt önálló ritkafém-ásványnak tekinthetjük.

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

A korai magmás kristályosodás első fontos ásványa az apatit, mely emlitésre érdemes mennyiségben tartalmaz ritka földfémeket. Különösen a fluorapatitok rit-

ka földfém tartalmáról emlékezik meg gyakran az irodalom. FERSZMAN (1927) egy általa vizsgált világoszöld apatitmintában például 0,73 % Ce_2O_3 tartalmat talált.

A ritka földfémek más elemeket is rendszeresen helyettesítenek:

Az uránércek ritkaföldfém tartalma közismerten gyakori, nemegyszer eléri a 10 %-ot is. Itt az yttrium-csoportba tartozó fémek gyakoribbak, mint a cérium-földek. A wolframátokban is előfordulnak ritka földfémek, különösen gyakori a szkandium. A molibdátok ellenben még nyomokban is csak ritkán tartalmaznak ritka földfémeket. A cirkónium ásványaiban szintén gyakran találnak Sc-ot és lantanidákat. Különösen az elváltozott cirkonásványokban, például az alvitban és a cyrtolitban jelentős a Sc és Y tartalom; a cyrtolitban ez néha eléri a 10 %-ot is.

Az U-ot, a Th-ot és a Zr-ot mind oxid- mind szilikát ásványaikban a ritka földfémek a kevésbé gyakori 4. vegyértékű alakjukban helyettesítik, ionsugaraik ui. ebben az alakban egyeznek meg.

A titanátokban, a tantalit- és niobit-ásványokban, a piroklor-csoport ásványaiban szintén gyakoriak a ritka földfém-nyomok, főként az yttrium-csoport tagjai.

A titanitban (szfén): $CaTiSiO_5$ ha ritka földfémek lépnek a Ca helyére, a vegyértékkülönbség kiegyenlítődésére itt is kettős helyettesítést kell elképzelnünk:

$$Ca^{2+} \longrightarrow Y^{3+}$$
$$Ti^{4+} \longrightarrow Al^{3+}$$

Ily módon tehát egy izomorf keveréksor keletkezik, melynek két szélső tagja a $CaTiSiO_5$ és az $YAlSiO_5$. A keveréksorozat yttriumban dús tagjait yttrotitanitnak nevezik.

A perovszkit-csoportban is gyakori a ritka földfém helyettesítés. A perovszkit: $CaTiO_3$ összetételű szélső tagból a Ca izomorf helyettesítésével több, ritka földfémben viszonylag gazdag ásványfajta vezethető le. Legfontosabb ezek közül a loparit: $(Ca,Ce,Na)_2\ (Nb,Ti)_2O_5$. Ezt az ásványt a Kola-félsziget nefelinszienitjében találták meg (Ce_2O_3 tartalma kb. 33 %).

A samarskit vas-yttrium-urán-pironiobát, a kalcium-samarskit pedig ugyanennek Ca-ban gazdagabb változata. A ritka földfémek felhasználásának történetében a samarskit jelentős szerepet tölt be, mert az yttrium-földek kinyerése elsőizben az USA gránitpegmatitjából származó samarskitből történt.

Az yttrotantalit a $(Ca,Fe)_2\ (Ta,Nb)_2O_7$ és az $Y_2(Ta,Nb)_2O_7$ szerkezetek

elegykristályának fogható fel. Svédországi és norvégiai gránitpegmatitokban fordul elő, rendszerint monacitokkal együtt.

A fergusonit (Y) (Nb,Ta) O_4 grán ban és gránitpegmatitban fordul elő. Egyes elemzési adatok szerint az ásvány Y_2O_3 tartalma elérheti a 40 %-ot is.

A ritka földfémek önálló ásványai

GOLDSCHMIDT nyomán a kutatók a ritka földfém-ásványokat két nagy csoportba osztják:

a) Komplex ásványok, ezekben a ritka földfémek egész sorozata előfordul anélkül, hogy bennük akár a cérium-földek, akár az yttrium-földek uralkodó szerephez jutnának (ide tartozik például a gadolinit, a ritka földfém tartalmú fluoritok, stb).

b) Szelektív ásványok, melyekben vagy a cérium-csoport, vagy az yttrium-csoport elemei uralkodnak. EJ. SZEMENOV és R.L. BARINSZKI (1958) a szelektív ásványokat az uralkodó ritkaföldfémek alapján további alcsoportokra osztotta: cérium, neodimium, gadolinium, diszprozium és ytterbium alcsoportra.

Az áttekinthetőség kedvéért azonban célszerűbb a ritka földfémek ásványait a kémiai összetétel alapján csoportosítva tárgyalni: fluoridok, karbonátok, foszfátok, szilikátok; végül külön a szkandiumásványokat.

Fluoridok

Ebbe a csoportba három, gyakorlati szempontból nem nagyon jelentős ásványegyüttest sorolhatunk:

1) A tisonit, vagy cerifluorid: CeF_3, illetve ennek egy víztartalmú változata a fluocerit ($Ce/OH/F_2$), vagy cériumoxifluorid.

2) Az yttrofluorit: CaF_2YF_3 a kalciumfluorid és az yttriumfluorid elegykristálya (e két komponens aránya a természetben rendszerint 20:3). A szerzők egy része ezt az elegykristályt inkább olyan fluoritnak tekinti, amelyben a Ca ionok egyrészét yttrium-csoportbeli ritka földfém ionok helyettesítik. Az yttrofluoritnak jelentékenyebb Ce tartalmú változata az yttrocerit.

3) A ritka földfém-fluorkarbonátok, pl. a bastnäsit: (Ce,La) $(CO_3)F$, mely főleg cérium-földeket tartalmaz és a parizit, melyben két molekula bastnäsithez egy

molekula kalciumkarbonát tartozik: $(Ce,La)_2\ CaF_2(CO_3)_3$.

Karbonátok

A lantanit $Ce_2(CO_3)_3.8H_2O$, a cérium-földek viztartalmú karbonátja. (Az ásvány elnevezése abból az időből származik, amikor a ritka földfémek különválasztásában még kevés eredményt értek el és igy az a téves felfogás terjedt el, hogy ebben az ásványban a lantán az uralkodó ritka földfém.)

Az ancilit a cériumföldek karbonatja, jelentékeny stroncium-karbonát tartalommal.

Foszfátok

A monacit: $CePO_4$ (cériumortofoszfát) a ritka földfémek legelterjedtebb és gyakorlati szempontból is legjelentősebb ásványa. Változó, de sokszor jelentékeny mennyiségben tartalmaz Th-ot is. A négyvegyértékű Th helyettesiti a háromértékű cériumföldeket, a feltételezések szerint kettős helyettesitéssel:

$$2\ Ce^{3+} \longrightarrow Th^{4+} + Ca^{2+}$$

A monacit a szelektiv ritka földfém-ásványok közé tartozik, mert uralkodóan csak cérium-földeket tartalmaz, yttrium-föld 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 monacitelőfordulás sokkal fontosabb a primer előfordulásoknál.

E.W. HEINRICH és munkatársai (1960) a pegmatitos monacitok ritka földfém tartalma és a földtani, genetikai adatok közti korrelációt keresték. Eredményeik röviden igy összegezhetők:

1) Általános tapasztalat szerint a monacitokban több Nd van, mint La. A Nd/La viszonyszám alkalmas a ritka földfém eloszlás területi jellemzésére.

2) Három megvizsgált monacitmintában a Sm tartalom felülmúlta a La mennyiségét. Ilyen eredményt az irodalomból eddig nem ismertünk.

3) Minden monacitmintában több Sm volt, mint Pr.

4) A pegmatitos monacitok Th tartalma kevesebb, mint a nem pegmatitosaké.

(Erre már K.J. MURATA és munkatársai (1957) is rámutattak.)

A xenotim: YPO_4 (yttriumortofoszfát), 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 rácsszerkezetük következtében összenövésük sem ritka.

Geokémiai szempontból jelentős az a tény, hogy a monacit a cérium-csoport szelektív ásványa, a xenotim pedig az yttrium-csoporté és kristályszerkezetük különböző.

Szilikátok

A ritka földfémek szilikátjai közül két ásványt kell kiemelnünk: a ceritet és az ortitot.

A cerit a cériumföldek tipusos ásványa, átlagos kristályformulája: $(Ce)_4(SiO_4)_3$+ viztartalom. A Ce-on kivül La-t, Pr-ot és Nd-ot is tartalmaz. A cerit volt az az ásvány, melyben először mutatták ki a cériumföldeket.

Az ortit a cériumföldek viztartalmú alumoszilikátja. A savanyú magmás kőzetekben, gránitokban, dioritokban, továbbá ezek telérkőzeteiben gyakori. Gránitpegmatitokban is előfordul. Képlete és kristályszerkezete a régebbi szerzők szerint az epidotéhoz hasonlít: $4\ CaO\ 3(Al,Fe,Ce)_2O_3 6SiO_2 H_2O$. Ujabban azonban ezt a képletet valószinűtlennek tartják, mert a ritka földfémek nagy ionsugaruk miatt nem helyettesithetik az Al-t. Elfogadhatóbb képlet a következő:
$(Ca,Ce)_2(Al,Fe)_3\ Si_3(O,OH)_3$.

A monacit és az ortit, vagyis a Ce-földek foszfát- ill. szilikátásványa egyidejűleg rendszerint nem fordul elő. Erre a tényre már VERNADSZKIJ is rámutatott, amikor a gránitok között ortitos és monacitos tipust különböztetett meg. E kétféle gránit-tipust azonban nemcsak az ortit-, illetve a monacit tartalom jellemzi, hanem különbség mutatkozik közöttük a járulékos ásványtartalomban is. Az ortittal magnetit és szfén, továbbá amfibol, a monacittal ilmenit, rutil és xenotim társul. A feltételezések szerint e két gránit-tipus elkülönülését a maradékmagma Ca és P aránya szabályozza. Ha a maradékmagmában a Ca feleslegben van a P-hoz képest, akkor az apatit után fennmaradó Ca szfén és ortit képződésére használódik fel, tehát ortit tipusú gránit válik ki. Ha P van feleslegben, akkor amfibol nem

képződhet, viszont a ritka földfémek (főleg a Ce-földek) foszfát alakban jelenhetnek meg. A Ca hiánya miatt ilyenkor szfén sem válhat ki tehát, a Ti főleg biotitokban, izomorf helyettesitőként jelenik meg, vagy ilmenit és rutil alakban.

Az ortit ritkábban tartalmaz jelentékenyebb Th mennyiséget, radioaktivitása ezért lényegesen kisebb, mint a monacité.

Ritkaföldfém tartalmú összetett szilikátok

A gadolinit: $Fe(Y)_2Be_2(Si_2O_{10})$ (vas-berillium-ittriumszilikát) az yttrium-földfémek klasszikus ásványa. Svédországi lelőhelyről származó gadolinitből mutatták ki először a ritka földfémeket. Kevéssé elterjedt ásvány, dúsulása csak néhány lelőhelyen ismeretes. Szelektiv tipusú ásvány: az yttriumon kivül csak az yttrium-csoport elemei fordulnak benne elő, az alacsonyabb rendszámú ritkaföldeket nem tartalmazza.

Az yttrotitanit: $(Ca,Y)(Al,Fe,Ti)SiO_5$; a titanittal $(CaTiSiO_5)$ izomorf. Norvégiai gránitpegmatitban találták meg először, több mint hatvan évvel ezelőtt. A Kola-félszigeten talált yttrotitanit igen gazdag ritka földfémekben.

A szkandium ásványai

A szkandium egyetlen fontos ásványa a thortveitit: $(Sc,Y)_2SiO_2O_7$, melynek Sc_2O_3 tartalma rendszerint eléri a 30-40 %-ot és yttrium-földfém tartalma általában 4-10 %. Gyakran tartalmaz jelentős mennyiségű Zr-ot és Hf-ot is, ezek a Sc-ot helyettesitik a szerkezetben. Ilyen esetben a töltéskülönbség kiegyenlitésére egy-idejú $Si^{4+} \longrightarrow Be^{2+}$ helyettesités képzelhető el. A szkandium ezenkivül wolframitban, kassziteritben, egyes esetekben cirkonban is jelentősebb mértékben dúsul. A csillámok szkandiumtartalma: OFTEDAL (1943) szerint az alkáli kőzetek biotitjában 5 g/t-ig, savanyú kőzetek biotitjában 13-30 g/t-ig dúsulhat a Sc; a magmás folyamatok végső szakaszában keletkező biotitokban pedig mennyisége elérheti az 1000 g/t-t, sőt a pegmatitos-pneumatolitos fázisban keletkező csillámok (pl. zinnwaldit) Sc tartalma néha 2000 g/t-nyi is lehet.

A ritka földfémek fontosabb előfordulásai

A ritka földfémek telepszerű előfordulása vagy normális gránitokhoz, vagy alkáli kőzetekhez kapcsolódik. A primér telepek főbb tipusai: magmás, pegmatitos, pneumatolitos, hidrotermális, metaszomatikus telepek. A ritka földfémek fontosabb ásványai általában a pegmatitokban fordulnak elő; a gránitpegmatitokban az yttriumföldek az uralkodók, a nefelin-szienit-pegmatitokban inkább a cériumföldek gyakoriak. A ritka földfémek ipari kinyerésénél általában nem a pegmatitok jönnek elsősorban számitásba.

A primér telepek közül a legjelentősebbek a dél-afrikai, monacit tartalmú kvarctelérek.

A jelenlegi monacittermelésben döntő része van az Egyesült Államoknak. A kaliforniai telepek prekambriumi karbonátos kőzetekben, 10 km hosszú zónában találhatók, genetikailag K-dus eruptiv kőzetekkel függnek össze. Itt monaciton kivül bastnäsit is előfordul barittal és tórium-ásványokkal együtt. New-Mexiko államban a bastnäsit telepek fluorittal és barittal együtt fordulnak elő és eredetük hidrotermális hatásra vezethető vissza.

A szkandium telepszerű előfordulásaira vonatkozóan a következőket jegyezhetjük 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 tipusú. A Sc a thortveititen kivül itt berillben, biotitban és kolumbitban is előfordul.

A pegmatitos telepek mellett pneumatolitos és hidrotermális teleptipusok is ismeretesek. A Szovjetunió és a Cseh-Szász Érchegység greizenesedett gránitjaiban a wolframit, a kassziterit és a berill jelentős mennyiségű Sc-ot is tartalmaz. Egyes szkarnos teleptipusoknál a Sc tartalom eléri a 0,1-0,2 %-ot.

LEBEDEV (1961) szerint a pegmatitos telepek szkandium tartalmát a kontakt kőzet befolyásolja. Ebből a szempontból előnyösebbek a bázisos kontakt kőzetek.

A ritka földfémek felkutatásának módszerei

A ritka földfémek felkutatásánál is, mint általában minden ritka elem esetében, elsődleges támpont a geokémiai ismeretek és a teleptani analógiák alkalmazása. A prospekciót ezenkivül egyes speciális módszerek, illetve megfontolások segithetik. Monacit felkutatását például megkönnyiti, ha van Th tartalma, ami a nagy érzékenységű radioaktiv módszerek alkalmazását teszi lehetővé. A fluoritok ritka földfém tartalmának felismerését szolgálhatja azok lumineszcenciás elemzése. Bár ez utóbbi eljárás még ma sem értelmezhető teljesen egységesen, mégis sok esetben e módszer révén nemcsak a ritka földfémek jelenlétére, hanem azok fluoritbeli eloszlására is következtethetünk (l. Příbram ércesedésének 1953-ban megjelent monográfiáját).

A ritka földfémek analitikai kimutatását kivánták megkönnyiteni MURATA és és munkatársai (1957), a ritka földfémek mennyiségi arányaira vonatkozó szabályok kidolgozásával. Szerintük:

1) A La és Nd atomszázalékainak összege a monacitban található összes ritka földfém tartalomban 42 ± 2.

2) A praseodimium atomszázaléka a monacitok összes ritka földfém tartalmában kb. 5 ± 1.

3) A Ce + Sm + Gd + Y atomszázalékainak összege 53 ± 3. (ez egyébként az első két szabályból is következik).

A tanulmányozott monacitok elkülönitése mágneses elválasztással történt.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az azóta végzett megfigyelések a MURATA-féle szabályokat nem minden esetben igazolták. Igy GERASZIMOVSZKI (1960) rámutat arra, hogy az ukrajnai, továbbá a koreai gránitpegmatitokban a ritka földfémek aránya olyan, mint a gránitokban, vagyis Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd. Más példákat tekintve -- pl. a braziliai 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 nefelinszienit pegmatitjában található monacitok eltérő ritka földfém arányaival nincsenek ellentmondásban. A gránitpegmatitokat az yttrium-ásványok uralma jellemzi, a nefelinszienit-pegmatitokat a cérium-ásványoké. A MURATA-féle 3. szabályban jelzett 53 atomszázaléknyi Ce + Sn + Gd + Y döntő részét egyik esetben az Y, másik esetben a Ce adhatja.

Mindezeket összevetve, annyit biztonsággal megállapíthatunk, hogy a ritka földfémek kutatásánál megelégedhetünk a leggyakoribbak, a Ce, Y, La és Nd analitikai kimutatásával és csak abban az esetben kell foglalkoznunk a többi ritka földfém meghatározásával, ha ezek említésre méltó mennyiségben vannak jelen. Tájékoztató jellegű vizsgálatok esetén a gyakoribb ritkaföldek jelenlétének igazolása után a ritkább elemek mennyiségi meghatározása helyett beérhetjük a MURATA-féle szabályok alkalmazásával nyerhető közelítő értékeléssel.

A szkandium prospekciójára a szkandium ismert telepeinek tanulmányozása ad irányelvet. Jelentősebb Sc tartalmú pegmatit remélhető:

— bázisos — különösen piroxénes és amfibolos — mellékkőzet;

— a cirkónium-ásványok szokásosnál nagyobb hafnium tartalma;

— a pegmatit ásványainak átlagosnál nagyobb Sc tartalma esetén.

A ritka földfémek analitikai meghatározásának - nagyszámú vizsgálati minta esetén - legcélravezetőbb módszere a dúsított monacit (vagy egyéb ritka földfém tartalmú ásványok) fluoreszcenciás, röntgenszinkép- vagy optikai szinképvizsgálata.

A ritka földfémek gazdasági adatai

A világ monacitkészletét kb. 4 millió tonnára becsülik. Mivel ez az ásvány a ritka földfémek fő forrásának tekinthető, ez az adat a világ ritka földfém készletének megállapításához is támpontot nyujt. A ritka földfémek alkalmazása régebben együttesen, az egyes elemek különválasztása nélkül történt, mert alkalmazási területük nem kivánta meg egyikük vagy másikuk specifikus felhasználását. Ma már sok esetben külön-külön is felhasználják őket.

A régebbi időkben, de jelenleg is használják - olvadékképző adalékként - a vas- és szinfesfémkohászatban. Ujabb alkalmazási területeik:

A gyógyszeriparban különleges szerephez jutottak a neodimium sók, mint trombózisgátlók és a cériumoxalát-komplexek, mint tengeribetegséget megelőző szerek. A könnyűiparban szövetek, bőrök speciális festésénél, textiliák vizállóvá tételénél alkalmazzák őket. A szilikátiparban a ritka földfémek egyikét-másikát üvegfestésre, továbbá infravörös sugárzást jól áteresztő és ultraibolya fényt elnyelő különleges üvegek előállítására használják. A kémiai iparban is széleskörüen alkalmazzák őket műszálak, műanyagok előállításánál.

A legkorszerűbb iparágakban, igy a reaktortechnikában is alkalmazást nyernek, mint γ -sugárforrások és mint hő-neutron elnyelők. Használják őket a radarberendezések gyártásánál, a televiziós képernyők foszforeszkáló anyagának előállításánál stb.

A ritkaföldfémek ára középértékben grammonként kb. 2-3 dollár (1956 évi adat).

Urán és tórium

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 adtak felvilágositást. A kőzetek monominerális frakcióiban tanulmányozva a radioaktiv elemek eloszlását megállapitotta, hogy a gránitokban lévő urán tartalomnak mintegy 50 %-a kapcsolódik a kőzetalkotó ásványokhoz, a másik 50 %-a a járulékos ásványokban jelenik meg. A főképp biotitokból álló csillámfrakció urán tartalma viszonylag nagy. A legnagyobb urán koncentráció a kőzet mágnesesen elkülönitett részében mutatkozott. A járulékos ásványok közül az ilmenit, a monacit, a cirkon, a rutil, az epidot és a zoizit tünnek 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 szelektiv kilúgzási eljárásokkal kimutatta, hogy az U és Th megjelenési módját három csoportra különithetjük:

1. A kvarcban és a földpát ásványokban nincs szó izomorf helyettesitésről, az urán itt molekulárdiszperz állapotban jelentkezik és főleg a kristályok növekedési lapjain és a kristályrácsok hibahelyein foglal helyet. A kőzet főelemeit az urán általában nem képes helyettesiteni, részben töltésbeli, részben méretbeli különbsége miatt. Néhány Ca-ásványban azonban -- azok speciális szerkezeti adottsága következtében -- a Ca^{2+} iont ionsugarának közeli volta miatt az U^{4+} ion helyettesitheti. Ezek az ásványok az apatit, szfén és fluorit.

2. A kőzetek mikroradiogramjain a biotitok helyén a radioaktiv nyomok sürübbek,

mint a kvarc és a földpát helyén. Egyes feltevések szerint az U a biotitokba adszorpció révén vagy izomorf helyettesitőként kerül.

3. Az urándús járulékos ásványok adják a mikroradiogramok legsötétebb foltjait. Ezekben az ásványokban az U és Th izomorf helyettesitőként van jelen, ezt a járulékos ásványok elemeivel való kristálykémiai rokonsága teszi lehetővé.

Közismert az aktinidák és a lantanidák közeli rokonsága, amit a következő számszerű adatok is mutatnak:

	U^{4+}	Th^{4+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Y^{3+}	Zr^{4+}
ionsugár	1,05	1,10	1,18	1,02	1,06	0,37
elektronegativitás	1,3	1,1	1,05	1,05	1,2	1,4

Az urán tehát kristálykémiailag az Y^{3+}-al és a Th^{4+}-al áll legközelebbi rokonságban és legkevésbé a Zr^{4+}-hoz hasonlit.

Miután az U és Th dúsulása 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 % $\cdot Y_2O_3$ tartalom van. Valószinu, hogy az U^{4+} az Y^{3+}-ot helyettesiti, a vegyérték-kiegyenlitődés elvét figyelembe véve a következőképpen:

$$2\ Y^{3+} \longrightarrow U^{4+} + Ca^{2+}$$

A monacitban rendszerint viszonylag nagy a tórium tartalom és igen kevés az urán. A kristálykémiai rokonság alapján indokolt a $Ce^{3+} \longrightarrow Th^{4+}$ helyettesités:

$$2\ Ce^{3+} \longrightarrow Th^{4+} + Ca^{2+}$$

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 helyettesiti. Esetleg az is feltételezhető, hogy az U a már beépült Th kis hányadát helyettesitheti.

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 Ce-ot helyettesiti.

Általánosságban leszögezhetjük, hogy az U és a Th azokban a járulékos ásványokban dúsul leginkább, melyekben az ásvány szerkezetének fontos elemét he-

lyettesitheti, ahol viszont csak járulékos elemet helyettesit, ott mennyisége alárendelt.

Az U a gránitos magmák késői savanyú differenciátumaiban dúsul, ezek urán tartalma kb. 3--5 szörösen haladja meg a sorozat első, bázisosabb tagjaiét. A savanyú kőzetekben azonban a magma eredeti urán tartalma is befolyásolja az U mennyiségének abszolut értékét. Az U tartalom a gránit kiválásakor a maradék-magmában dúsul.

Az utóbbi években figyelmet forditottak a kiömlési kőzetek U tartalmára is. Általánosságban megállapitható, hogy a kiömlési kőzettipusokban az urán eloszlása hasonlóan alakul, mint a megfelelő mélységi kőzettipusokban, vagyis a legsavanyúbb tipusok tartalmazzák a legtöbb uránt. Az érdeklődés azért terelődött újabban a vulkáni kőzetek felé is, mert Kalifornia, Nevada és Utah államokban vulkáni tevékenységgel kapcsolatosan is találtak U-dúsulásokat.

Az U és Th fontosabb ásványai

Az urán FRONDEL és FLEISCHER (1955) becslése szerint mintegy 160 ásványfajtában fordul elő emlitésre méltó mennyiségben. Az urán tartalmu ásványok az U jelenlétének módozata szerint 3 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 is lehet csoportositani primér és szekundér ásványokra. A primér ásványok rendszerint fekete szinüek, a masodlagosak sárgás, vagy barnásvörös árnyalatúak.

Primér U ásványok

A primér uránásványok részben 4 vegyértékű uránt tartalmaznak, ezek főként pegmatitos képződményekben találhatók, részben 4 és 6 vegyértékű urán fordul ben nük elő, utóbbiak főleg a hidrotermális képződményekben gyakoriak. A szekundér 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. ferro-vas hatására) újból U^{4+} ionná redukálódhat s ekkor ismét a viszonylag kevéssé 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, ásványtanilag 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. Felszini hatásoknak az uraninit jobban ellenáll, a szurokérc ellenben könnyebben átalakul: vízfelvétellel gummit, valamint sárga szinű uranofan keletkezik belőle. Az uraninit uránszurokérccel társulva is gyakori. A pegmatitokban uraninit fordul elő. Az uránoxidok finomszemcsés változatát nevezik uránkoromnak.

Primér Th ásványok

A thorianit ThO_2 a tórium oxidja, változó uránoxid tartalommal. Uránoxid tartalma néha 30 %-ig is megnő, ilyen esetben uranothorianitnak nevezik az ásványt. Pegmatitokban és torlatos telepekben is előfordul.

A thorit $ThSiO_4$ (10-15 % uránoxid tartalommal) gránitokban, szienitekben és pegmatitokban sokszor található, továbbá torlatokban is előfordul.

A tórium két jelentősebb, önálló ásványán kivül a monacitban is számottevő mennyiségben fordul elő. A monacitok Th tartalma 2--15 % között változhat.

Másodlagos U ásványok

Itt elsősorban az uráncsillámokról kell megemlékeznunk.

Az úráncsillámok általános képlete:

$$/M^{+}/_{2}\left[/U^{6+}O_2/^{2+}/R^{5+}O_4/^{3-}\right]_2$$

vagy $$M^{2+}\left[/U^{6+}O_2/^{2+}/R^{5+}O_4/^{3-}\right]_2$$

ahol az $M^{+} = K^{+}, Na^{+}$; az $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$; az $R^{5+} = V^{5+}, P^{5+}, As^{5+}$ ion lehet. Az általános képletből levezethető a leggyakoribb másodlagos uránásványok képlete.

A karnotit: $K_2\left[/UO_2/\ /VO_4/\right]_2.3H_2O$ (urániumvanadát) a koloradói platón kivül Utah államban és New-Mexikóban is jelentős mennyiségben fordul elő; az Egyesült Államok urántermelésének egyik fő bázisa. (A karnotitos telepek képződésére vonatkozó elméletekre még visszatérünk.)

A tyujamunit: $Ca\left[UO_2(VO_4)\right]_2 \cdot 5\text{--}8{,}5\ H_2O$ szintén urániumvanadát ásvány, a karnotittal együtt fordul elő.

Az urán tartalmú foszfátos ásványok közül megemlithető a torbernit: $Cu\left[UO_2(PO_4)\right]_2.8\text{--}12\ H_2O$ és az autunit: $Ca\left[UO_2(PO_4)\right]_2.8\text{--}12\ H_2O$. Utóbbi viztartalmának egy részét könnyen elveszti és 7 molekula viztartalommal metaautunittá alakul. Az autunit Ba tartalmú változata az uranocircit: $Ba\left[UO_2(PO_4)\right]_2.8\ H_2O$.

Az urán szilikátos ásványai meglehetősen ritkák, egyes előfordulásokban mégis említésre méltóak. Igy a soddyit: ? $(UO_2)_2(SiO_4).2\text{--}6\ H_2O$ és az előbbinél valamivel gyakoribb kasolit: $Pb, U(O_2)(SiO_4)\ H_2O$. A coffinit: $U\left[(Si,H_4)O_4\right]$, uránortoszilikát; rendszerint uránvanadátokkal és urán tartalmú szerves vegyületekkel együtt fordul elő. Az uranophan (uranotil): $Ca\left[UO_2SiO_3OH\right]_2.5H_2O$ Mg-tartalmú változata a sklodovskit, Cu tartalmú változata a kuprosklodovskit.

U tartalmú ásványok

Egyes ásványok izomorf helyettesités révén tartalmaznak -- rendszerint jelentős mennyiségű -- uránt. Az alább felsorolandó ásványokról azok főelemei kapcsán már szó esett. A fontosabb, járulékosan U-t tartalmazó piroklór, fergusonit, mikrolit, yttrotantalit, brannerit, davidit, polikrasz, betafit, euxenit, szamarszkit. Ezek közül különösen a brannerit és a davidit tartozik -- az uraninittel és coffinittel együtt -- a különböző tipusú 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 U-termelés szempontjából csekély.

Itt kell megemlékeznünk a szerves vegyületekhez kötött uránról. A tucholit szerves ásvány, melynek hamuja jelentékeny mennyiségű U-t és sokszor Th-ot is tartalmaz. Uraninit mellett pegmatitos telérekben is előfordul; legjelentősebb és kiterjedtebb előfordulását a Dél-Afrikában a Witwatersrand-i lelőhelyen tartják számon.

A szerves anyagoknak, különösen a humuszanyagoknak urán-megkötő képességéről már előbb megemlékeztünk. Urán tartalmú szilárd bituminitet találtak jelentős kiterjedésben az Egyesült Államokban az Ambrosia-tó környékén, felsőjúra homokkőben, impregnációként.

A telep átlagértékben 0,3 % U_3O_8-at tartalmaz.

Az U és Th főbb előfordulási tipusai

A magmás kőzetek, illetve a pegmatitok fontosabb U--Th- ásványaiban, valamint a járulékos U--Th tartalmú ásványokban e két elem megoszlásának átlagértékei a következők (irodalmi adatok alapján):

ÁSVÁNY	Th	U
	g/t	
Kőzetalkotók:		
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

ÁSVÁNY	Th	U
	g/t	
Járulékos (ill. pegmatitos) ásványok:		
allanit	500 -- 5000	30 -- 700
	1000 -- 20000	7 -- 100
apatit	2 -- 150	5 -- 150
	50 250	10 -- 50
epidot	50 -- 500	20 -- 50
monacit	25000 -- 200000	500 - [illegible]
szfén	150 -- 600	100 -- 700
xenotim	nyom	500 -- 35000
cirkon	100 -- 2500	300 -- 3000
	50 -- 4000	100 -- 6000
ortit	5000 -- 20000	200 -- 4000

Az urán a magmás kőzetekben az eddigi vizsgálatok alapján főként a következő folyamatok révén jelenik meg:

a) izomorf helyettesítőként egyes gyakoribb járulékos ásványokban

b) a kevésbé gyakori járulékos ásványokban főelemként

c) a kőzet szövet elemei közötti anyagként, a magma késői kristályosodási szakaszában.

Az urán a kristályosodás során a hűlő magma igen késői kristályosodási termékeiben halmozódik fel.

E szakaszban az urán 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 urán dúsulása.

a) Pegmatitos, pneumatolitos fázis

Megfigyelések szerint az U és a Th a FERSZMAN-féle «C» fázisban (∼ 700 C°) dúsul. Az U-ásványok előfordulásának gyakorisága a pegmatitos-pneumatolitos fázisban összefügg a magma kémiai jellegével. U-dúsulás olyan kőzettipusokban figyelhető meg, melyben gyakoriak a ritka földfémek 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 enged meg az ásványtársaság képződési hőmérsékletére, ezért ezt az arányt földtani termométerként szokás használni. A legmagasabb képződési hőmérséklet esetén 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.

Radioaktiv ásványok a zónás, nem zónás és a komplex pegmatitokban egyaránt előfordulnak. A jelen lévő U- és Th-ásványok alapján a radioaktiv anyag tartalmú pegmatittelepeket E. HEINRICH (1956) a következőképpen csoportositotta:

1. Uraninites pegmatitok (A pegmatitos-pneumatolitos oldatok gyakori foszforsav tartalma folytán e fázisban autunit és torbernit is képződik.)
2. Komplex oxidos ásványokat (euxenit, samarskit stb.) tartalmazó pegmatitok (Ezekben rendszerint monacit, cyrtolit vagy gadolinit is található.)
3. Piroklór tartalmú pegmatitok.
4. Allanit tartalmú pegmatitok.
5. Csillámos pegmatittipusok (rendszerint kevés radioaktiv ásvánnyal) (szfén, cirkon.)

A pegmatitos urániumtelepek gazdaságossági szempontból alárendelt jelentőségűek, de az USA-ban (Colorado) és a Szovjetunióban, vallamint más területeken is találtak kinyerésre érdemes pegmatitos urántelepeket. A coloradói telep átlagos U_3O_8 tartalma 0,1 %.

A komplex oxidokat tartalmazó pegmatitok mállásakor fennáll a lehetősége sa-

marskitot, fergusonitot, yttrotantalitot, stb-t tartalmazó, radioaktiv torlatos telepek kialakulásának. Ezek gyakorlati jelentősége nagyobb, mint a primér pegmatitos telepeké.

b) Hidrotermális fázis

A maradékmagma hűlése folyamán lehetőség nyilik U tartalmú hidrotermális oldatok felfelé vándorlására. A primér telepek között legjelentősebbek a hidrotermális eredetű uránérctelepek. Ebben a teleptipusban főként uránszurokérc található, gyakoriak azonban az átalakult, másodlagos uránásványok 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 (1955) a hidrotermális uránérctelepeket a keletkezési hőmérséklet (és mélység) szerint a következő négy tipusba osztotta:

1. H i p o t e r m á l i s t i p u s. Ennek a legjellemzőbb példája a shinkolobwei (Katanga) Cu-Co-U tartalmú teleptipus. Itt a Co szulfidos kötésben van jelen, Bi, Ag ellenben nem fordul elő.

Az urán itt nemcsak szurokérc, hanem uraninit alakban is gyakori.

2. M e z o t e r m á l i s t i p u s. Co-Ni-Ag-Bi-U tartalommal. E teleptipusban az uránszurokérc Co-Ni-arzeniddel, termés ezüsttel és termés bizmuttal együtt jelenik meg. A telérek főként karbonátosak. Ilyen a klasszikusnak mondható érchegységi tipus.

3. M e z o t e r m á l i s t i p u s. Pb-Cu-Fe-U tartalommal. Példa erre a portugáliai és a kanadai előfordulás.

4. E p i t e r m á l i s t i p u s. Az uránszurokérccel 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 húzodik.

E négy tipus közül különösen a Co-Ni-Ag-Bi-U asszociációban képződnek dús uránérctelepek. Ilyen például a jáchymovi (Joachimsthal) előfordulás is, ahol a felszin alatti 300-900 m mélységben jelentős az U koncentrációja. A másik, gyakorlatilag igen jelentős teleptipus a nagy képződési hőmérsékletű kongói tipus, melynek érdekessége, hogy benne az urán nemcsak szurokérc, hanem uraninit formájában is előfordul, tehát ásványtani szempontból is mintegy átmenetet képez a peg-

matitos-pneumatolitos és a hidrotermális telepek között.

c) Vulkáni tevékenységgel kapcsolatos urán dúsulás

Az USA Utah államában találtak említésre méltó uraninit telepet, mely vulkáni eredetre utal. A vörös szinű, riolitos agglomerátumban az urán-ium-ásványok rendszerint fluorittal társulnak. Uraninit mellett autunit, metaautunit, torbernit és uranofán is kimutatható itt.

d) Üledékes uránérctelepek

E teleptipusok gyakorlati jelentősége -- nagy kitérjedésük következtében -- újabban túlhaladja a primer telepekét. (Az üledékes teleptipusokat az üledékekhez kapcsolódó ritkaelem dúsulások tárgyalásánál ismertetjük, az egyes tipusok jellemző előfordulásaival együtt.)

Nevezetesebb uránérctelepek.

A katangai és rodéziai telepek a hipotermális tipusú U-Co-Cu asszociációjú hidrotermális telepcsoportba tartoznak. Leghiresebb 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 rendkivül gazdag, a telérek érctartalma 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. A Mining Journal (1956) adatai szerint a katangai uránt termelés évi 1000 tonna.

A Cseh-Szász Érchegység urán tartalmú telérei Freibergtől Jáchymovig (Joachimsthal) a hegység számos területén nyomonkövethetők. Leghiresebb a jáchymovi telep, melynek tudománytörténeti nevezetessége, hogy e telep ásványaiból különitette el a CURIE házaspár először a rádiumot. Az ércesedés prekambriumi (hercini) gránitintruzió hidrotermális szakaszához kapcsolódik. Az érctelep mezotermális tipusu, U-Co-Ni-Ag-Bi asszociációjú. Az urán ium szurokércként a Co és Ni komplex arzenidek alakjában, a Bi és az Ag nagy része termésfém alakban van jelen. A jáchymovi előfordulás volt 1945-ig Európa legfontosabb U-termelője; jelen-

tősége ma már erősen csökkent.

Franciaország uránérctelepei csak később váltak Európában jelentőssé. Ezek a telepek a hidrotermális telepcsoport epitermális tipusába tartoznak. Az uránszurokérccel itt Pb-Zn-Cu-szulfidok társulnak; sötét szinű fluorit, pirit és markazit is gyakori kisérői az ércesedésnek.

Kanada uránérctelepei közül a legjelentősebbet, a Blind-River-i telepet 1953-ban fedezték fel, készletét -- a becsült adatok szerint -- a világ egyik legnagyobb ismert érckészleteként tartják számon (kb. 170 000 to fém urán). A blind-riveri előfordulást inkább kiterjedése, mint a telep uránkoncentrációja emeli a jelentősek közé. Az átlagos koncentrációja mintegy 0,15 % U_3O_8-ra becsülhető és a telep sehol sem mutat olyan nagy urántartalmat, mint a régebben ismert Nagy Medve-tó környéki előfordulás egyes helyein találtak. A blind-riveri előfordulason az uránt prekambriumi, aranytartalmú üledékes kőzetből nyerik, a Nagy Medve-tónál lévő előfordulás hidrotermális eredetu. Kanadában az emlitett két jelentős uránérctelepen kivül még számos kisebb telepet találtak, ezek termékeit is nagyrészt értékesitik.

A Kanadai telepek több különféle tipusba tartoznak:

1. Pegmatitos teleptipusok (gránitpegmatitok és szienitpegmatitok). Gyakorlati szempontból ezeknek van legkisebb jelentőségük.

2. Hidrotermális teleptipusok. Ilyen pl. az «Eldorado» bánya. Elemtársulása a Jáchymov-ival azonos.

3. Blind-River tipusú előfordulások. Az uránszurokérc, brannerit, tucholit, továbbá galenit, kalkopirit, molibdenit, szfalerit stb. tartalmú telep eredetét illetően a vélemények megoszlanak. Néhányan hidrotermális keletkezését tartják valószinűnek, a kutatók többségének véleménye szerint az urán és a kisérő elemek dúsulása eredetileg üledékes úton ment végbe, majd később forróvizes oldatok hatására másodlagos átalakulás, dúsulás következett be.

4. Érdekességként megemlithető a «Macl Lean Bay» telep, ahol szingenetikus uránásványok karbonátos üledékekben, szórt formában jelentkeznek. Ez az egyetlen eddig ismert ilyen tipusú telep, mely kinyerésre érdemes.

Az Egyesült Államok területén legjelentősebbek a Colorado Plato, mintegy 340 000 km^2 kiterjedésü kréta, esetleg tercier karnotitos U-V telepei. A genetikai értelmezésük nem egybehangzó. A telep szingenetikus képződését ma már egyre kevesebben látják igazolhatónak, azok tábora ellenben, akik U-V tartalmú olda-

tok hatására történő utólagos impregnációból származtatják a telepet, egyre növekszik. Az utóbbi elmélet gyengéje, hogy a közelben olyan U tartalmú primér kőzetet kell feltételezni, amelyből az urán kioldódott, majd oldott állapotban elvándorolva, másutt ismét kicsapódott. E feltételek nehezen bizonyitható volta miatt egyesek a «Colorado Plato» tipusú ércesedés hidrotermális eredetét tartják valószinübbnek.

A kolorádói fennsik területén négy különböző elemtársulással jellemzett érctipus található: U-V, U-Cu, U-szerves anyag együttese, végül mészkőrepedéseket kitöltő uránszurokérc. A telep gazdaságosságát, nagy térbeli kiterjedésén kivül, 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-Afrika régebben ismert pegmatitos uránérc előfordulásain a telepek már jórészt kimerültek. Sokkal nagyobb jelentősége van ma Witwatersrand uraninites, tucholitos és arany tartalmú üledékes telepeinek. Uránkoncentrációja ugyan kicsiny (átlag 0,1 % U_3O_8), de nagy kiterjedése miatt és arany tartalma folytán a telep igen értékes. Az urán rendszerint homokkőben és konglomerátumokban dúsult.

A telep urán tartalmának származását illetően a vélemények megoszlanak. A régebbi -- de egyesek által még ma is vallott -- felfogás szerint hidrotermális eredetre kell gondolni. Ezt a genetikai elképzelést támasztja alá részint az U és Au szoros korrelációja, másrészt az a tény, hogy arany tartalmú torlatos telepekben inkább urán tartalmú thorianit található és nem uraninit, itt viszont a Th tartalom igen csekély.

A másik felfogás szerint a mechanikai (allotigén) eredet a valószinübb. Ezt a felfogást támasztják alá J.D. LOUW (1954) abszolut kormeghatározásai is, mely szerint az uraninit kora 1 900 x 10^6 év, tehát sokkal idősebb, mint maga a bezáró üledék. S. MIHOLIČ (1954) genetikai elképzelése összekapcsolja e két szélsőséges elméletet. Szerinte a mechanikai eredet mellett utólagos hidrotermális hatást is fel kell tételezni.

A Szovjetunióból többféle teleptipust irtak le. Karéliában és Kola-félszigeten pegmatitos telepek találhatók, az utóbbi nefelinszienites-pegmatitos telep. Jelentősnek tartják Ukrajna pegmatitos telepeit is.

A Lagoda-tó partján lévő Shunga környékén szerves anyag tartalmú palában (shungit) vanádium és molibdén mellett emlitésre érdemes mennyiségű urán mutatkozott.

További európai előfordulások: Norvégia területén gránipegmatitos előfordulást hasznositanak. Nevezetesek Svédország kulm palái, melyek szerves anyag tartalma kb. 60 %, mig U_3O_8 koncentrációja 0,3-0,5 %. Nyomokban Ni, Cu, Zn, Mo, V, Sn és Bi található az U-mal társulva. Csehszlovákia emlitett Jachymov-i (Joachimsthal). U-előfordulásán kivül a Portugália ÉK-i részén lévő lelőhelyet ismerik Európában a legrégebben. A Portugáliában ma ismeretes számos U-érctelep között legjelentősebb a spanyol határ közelében fekvő hidrotermális eredetű telep.

Ausztráliában az urántelepek kitermelését az 1950-es évek elején kezdték meg. Az egyik fontos telep az Ausztrália északi részén, Darwin kikötőváros közelében fekvő Rum Jungle réz-urán tartalmú szurokérces telepe. 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 alakul. A telep pirometaszomatikus eredetünek látszik, ez egyedüli olyan -- metaszomatikus tipusú -- telep, mely gazdaságos kitermelésre érdemes.

A földrész déli felén emlitésre méltó a Radium Hill nevű telep. Az emlitetteken kivül még számos más telep is ismeretes Ausztrália területén. Az összes telep közül valószinűleg a Mary Kathleen telep tartalmazza a legnagyobb érckészletet. A telep értékét számottevő ritka földfém tartalma is növeli. Az érc átlagos U_3O_8 tartalma 0,2 %.

A Th előfordulásai

A tórium előállításának alapvető nyersanyaga a monacit, igy a tóriumkészletek zömét az alluviális telepek tartalmazzák. Dús monacitos telepeket találtak Madagaszkárban, Dél-Afrikában, Ceylonban, Braziliában, Floridában, Dél-Kaliforniában stb. A monacit tartalmú alluviális telepek magmás és metamorf kőzetek lepusztitásával kapcsolatosan képződtek.

A tórium tartalmú primer ásványtelepek és érctelérek gyakorlati szempontból alárendeltebb jelentőségűek. A tórium ezekben is rendszerint monacit formájában, vagy thorit és hidrothorit alakban van jelen. Jellemző kisérő ásványuk a barit, a különféle karbonátok, vasoxidok és a kvarc. Főleg ott fordulnak elő, ahol savanyú

magmás kőzetbe alkáli-intruzió hatolt.

Az U és Th dúsulások felkutatásának módszerei

Az urán- és tóriumércek prospekciójának módszerei, azok nagy gyakorlati jelentősége miatt, igen fejlettek. Részint földtani ismeretek alapján, részint geokémiai módszerekkel, de főként sugárzásméréssel végzendő ezek kutatása.

A prospekciót az ismert urántelepek földtani, teleptani adataiból nyert tanulságok az analógiák felhasználása révén jelentősen megkönnyitik, ezért az urán kutatását a vizsgálandó terület alapos földtani megismerésével kell kezdeni és ennek alapján kell mérlegelni az előfordulás lehetőségeit.

Nagy segitséget nyújt az urán dúsulásának kutatásához az ismert ásványparagenezisek keresése. Igy például bizmut-, kobalt-, ezüst-, arzénásványok együttes jelenléte valószinűsiti az uránszurokérc jelenlétét is. Ugyanigy ón- és rézásványok, továbbá arany jelenléte is utalhat egyidejű U-előfordulásra. Pegmatitos telepekben az uránnal ritka földfémek, wolfram- és molibdénásványok, niobátok társulnak. Fontos figyelmeztető jele az urán közelségének, ha sötétibolya szinű fluoritásványokat találunk. Az urán okozta sötétlila szineződés a fluorit hevitésekor elhalványodik. Az ilyen fluoritminták radioaktivak, fotoemulzión pl. 1-2 nap alatt jelentős nyomot hagynak. A hosszabb ideig felszinen lévő fluoritminták maguktól is elhalványodnak, a radioaktiv hatásra jellemző sötét szineződést csak a frissen felszinre került minták mutatják.

Karbonátos kisérő kőzetek vöröses árnyalata is jelezhet radioaktivitást. Igy például a jáchymovi telep esetében a vörösesbarna árnyalatú dolomit segitségével lehet a produktiv területeket körülhatárolni.

Ismeretes, hogy foszfáttelepek és bitumenes üledékek is gyakran tartalmazhatnak radioaktiv elemeket, igy ezek beható vizsgálatát is minden esetben el kell végezni.

Torlatokban az urán és tórium előfordulását cirkon és monacit jelenléte valószinüsiti; a termésarany is gyakori kisérője a torlatok radioaktiv ásványainak.

Az urán- és tóriumércek jelenlétét a terepen radioaktiv sugárzásuk mérésével jól észlelhetjük.

Nagy területek radioaktiv sugárzásintenzitásának gyors átkutatására szolgálnak a légigamma felvételek. Ez a módszer az utolsó évtizedekben fejlődött ki és sok,

új produktív terület felismeréséhez vezetett. Különösen eredményesek a légi felvételek akkor, ha a repülőgép nem GM-csöves műszerrel, hanem a sokkal érzékenyebb szcintillométerrel van felszerelve. Érzékeny szcintillométeres berendezéssel az urán- és tóriumérceket még 350 m magasságban is észlelni lehet. Sajnos légi felvételekkel csak felszini-, vagy felszinközeli uránérctelepeket lehet megtalálni, 1-1,5 m-nél mélyebben fekvő ércek már nem mutathatók ki. Légi γ felvételek legalkalmasabban 20-50 m magasságban készithetők a választott magasságot termé szetesen a mérés egész tartama alatt gondosan tartani kell.

Az átnézetes légi γ felvételeket általában rendszeres hálózatos repüléssel készitik. Ahol a jelzőberendezések anomáliát mutatnak, ott a kérdéses területről légifényképek is készitendők.

A légi prospekcióhoz hasonló módon, gépkocsira szerelt szcintillométeres berendezésekkel is végezhetők átnézetes, gyors radioaktiv sugárzásmérések.

A prospekció következő fázisa a részletes terepmérés. A légi-, illetve gépkocsi-felvételekkel körülhatárolt, anomáliát mutató területek részletes terepmérését szcintillométerrel, vagy terepi GM-csöves berendezéssel kell elvégezni. A mérések megkezdése előtt meg kell állapitani az átlagos helyi háttérsugárzást. A méréssel nyert értékekből megszerkeszthetjük a kérdéses terület izoradiációs térképét. Hatékonyabb a terepi mérés, ha az észlelőberendezést nem a felszin 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-szine 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 kivül érzékeny kromatográfiás, fluoreszcenciás, fotometriás eljárások is ismeretesek.

A geokémiai prospekciós módszerek alkalmazásának érdekében sokan tanulmányozták az uránérc telepek körül kialakult szekundér diszperziós udvarokat.

A szekundér diszperziós udvarok kialakulása szorosan összefügg az illető elem mobilitásával. A főleg uranil-komplexként mobilis U esetében a szekundér diszperziós udvarok kifejlődésének előfeltétele a primér ércek elváltozása, mállása. Olyan primér érctelepeknél, ahol a talajgeokémiai prospekció az U stabilitása miatt nem eredményes, ott közvetett módszert alkalmazhatunk, amennyiben a mobilisabb társelemek prospekciója révén valószinűsithetjük az uránérc jelenlétét. Közvetett geokémiai prospekcióhoz (U esetében) a következő elemeket használhatjuk: V, Mo, Nb, Cu, Co, Se.

A talajgeokémiai eljárásokon kivül egyes esetekben a hidrogeokémiai és geobotanikai módszerek is eredményesek lehetnek. A módszerek eredményességét azonban sok tényező hátrányosan is befolyásolhatja, ezért alkalmazásuknál nagy körültekintéssel kell eljárni és ésszerű kritikával kell élni.

Az U és Th gazdasági adatai

Az urán és különböző ötvözetei az atomreaktorok és a nukleáris energiaforrások fő alapanyaga. A természetes urán önmagában is energiaforrás, de ezenkivül plutóniummá átalakitva is hasznositják. Ez utóbbit az U^{238} izotóp neutronbombázásával nyerik. Termikus neutronforrásokban a hasadóanyag mennyiségének növelésére a tórium is előnyösen használható.

A tórium előnyeit csak az utóbbi években ismerték fel, jelentőségének növekedését termelésének fokozódása is tanusitja. 1957-ben pl. a világ fém tórium termelését évi 500 to-ra becsülték (a Szovjetunió termelési adatai nélkül) 1959-re ez tizszeresére 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 neutron-megkötéssel hasadó U^{233}-á alakitható.

A tóriumnak egy másik korszerű alkalmazási területe a szuperszónikus repülőgépek gyártása. A Mg-Th ötvözet könnyüsége és hőállósága folytán e célra kiválóan alkalmas. A tóriumot a kémiai iparban is használják, többek között katalizátorként.

Az urániumnak, illetve az uránércekből kinyerhető rádiumnak sokirányú egyéb alkalmazási területe is van. Jelentős a rádium gyógyászati szerepe.

Az urántermelés országonkénti megoszlása az elmúlt évtizedben jelentékeny változásokon ment keresztül. Hosszú ideig mind az uránérctermelésben, 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 tipusú telepek. Ma a hegemóniát másik három ország: Kanada, az Egyesült Államok és Ausztrália vette át, mig Kongó a negyedik helyre szorult (a Szovjetunió termelési adatai a sorrend felállitásában nincsenek figyelembe véve).

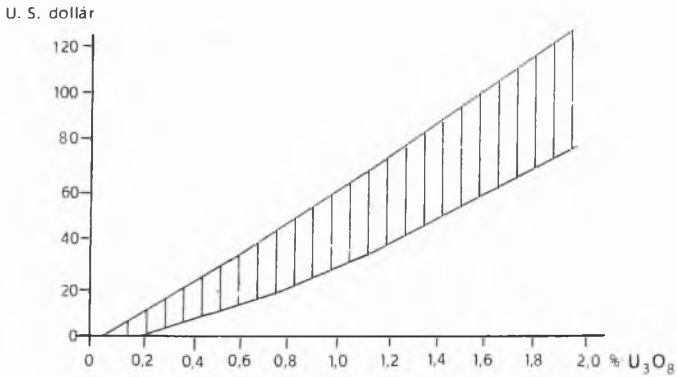
Az üledékes telepek szerepének növekedése a bányászati, a dúsitási és gyártástechnológiai módszerekben is változást okozott. Mig a múltban főleg szurokércet, uraninitet bányásztak, mely rendszerint viszonylag dús érctelepet alkotott és U_3O_8 tartalma általában elérte az 1 %-ot, jelenleg a 0,2-0,1 %-os U_3O_8 tartalmú, nagy kiterjedésű és eléggé egyenletes érc-eloszlású telepeket hasznositják, melyekben főleg carnotit, brannerit, uránkorom stb. fordul elő.

A kapitalista országok urániumtermelése az utolsó évtizedben 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, Brazilia és India járnak élen. Tóriumot az urániumkinyerés során, melléktermékként is előállitanak.

A nyers uránérc, illetve a dúsitott uránérc tájékoztató világpiaci árára vonatkozóan a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség 1950-ben grafikus ábrázolást adott közre (14. ábra). Ezt itt főként azért mutatjuk be, mert szemlélteti az érc minőségének és árának összefüggését. A feltüntetett árak egyébként nem irányadók, mert az urán és tórium ára rendkivül erősen ingadozó. A legutóbbi években az atomenergia egyéb forrásai kerültek az érdeklődés előterébe (könnyü magok egyesitése), ezért az urán világpiaci ára csökkent.

b) Az utómagmás (főleg hidrotermális) ércesedéssel kapcsolatos ritka fém dúsulások

Alapvető célkitűzésünknek megfelelően, az egyes ritka elemeket a leggyakoribb és legvalószinűbb dúsulási fázisuk szerint csoportositva tárgyaljuk, ezért külön csoportba soroltuk azokat az elemeket is melyek dúsulása az utómagmás folyamatok



14. ábra.

Az uránérc hozzávetőleges ára a fémtartalom függvényében

végső fázisában, a hidrotermális szakaszban a leggyakoribb.

E csoportositást 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 tehát azokat a ritka elemeket soroltuk, melyek jellemzően a hidrotermális (főleg a szulfidos) ércesedés kiséró ritka elemei:

Ga, Ge, In, Tl, Cd, Bi, Se és Te.

G a l l i u m

A galliumot geokémiai kettősség jellemzi; a magmás folyamatokban tipusosan litofil jellegű és az aluminiummal áll szoros korrelációban, a hidrotermális folyamatokban ellenben kalkofil jellegű és a szulfidos ércekben a cinkhez kapcsolódik. Ezt a látszólagos ellentmondást, mely a Ga-on kivül néhány más elemnél is fennáll, SZÁDECZKY-KARDOSS az oxikalkofil elemcsoport felállitásával oldotta fel.

A Ga tipusos szórt elem, a magmás folyamatok kapcsán az Al rejti, igy mindazokban a kőzetképző ásványokban, melyek Al-ot tartalmaznak, Ga-ot is találhatunk.

BORISZENOK (1959) a szuszamiri batolit kőzetének ásványaiban vizsgálta a Ga eloszlását. Megállapitásai szerint a kőzetben található Ga összmennyiségének

60-70 %-a a földpátokhoz kapcsolódik; a plagioklászokban több a gallium, mint a káliumföldpátokban. 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 viszonyitva -- 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 előbbiek szerint igy fejezhető ki:

$$R = \frac{Ga_{atom} / Al_{atom} \longrightarrow \text{az ásványban}}{Ga_{atom} / Al_{atom} \longrightarrow \text{a kőzetben}}$$

Eszerint a csillámok és az amfibolok a fő Ga gyüjtők. Általánosságban megállapitható, hogy a koncentrációs együttható olyan ásványokban nagyobb, ahol az Al nemcsak négyes, hanem hatos koordinációban is előfordul. Aluminium tartalmú ásványokba a gallium kizárólag izomorf helyettesitőként 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. Megállapitotta, hogy legnagyobb Ga koncentráció a pegmatitos geofázishoz tartozó földpátokban mutatkozik; legkisebb a hidrotermális fázisban. Ebből következik, hogy alacsony hőmérsékleten az Al $\longrightarrow$ Ga helyettesités valószinűsége kisebb, mint nagy hőmérsékleten.

A hidrotermális fázisban a gallium kalkofil elemként viselkedik és a szfaleritben a Zn-et helyettesiti. A nagy hőmérsékleten képződött szfaleritekben általában kevesebb a Ga, mint a közepes és alacsony hőmérsékletű hidrotermákból keletkezettekben. Az alacsony képződési hőmérsékletű hidrotermális szfaleritek Ga tartalma nem egyszer eléri az 1000 g/t-t is.

Az üledékes fázisban a Ga ismét az Al-ot helyettesiti. Egyes agyagos kőzet-

fajtákban jelentékeny Ga-dúsulásról adhatunk számot. A bauxitokban és a kőszénhamukban való gallium-dúsulásról az üledékes kőzetek tárgyalásánál még megemlékezünk.

A Ga-ot hordozó ásványok

A legutóbbi időkig önálló Ga-ásványt nem ismertünk, nemrégen azonban Dél-Afrikában találtak egy 35 % Ga-ot tartalmazó ásványt, melyet gallit-nak 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. Kimutatható a Ga piritben, galenitben, kalkopiritben is, de markazitban nem jelentkezik.

A Ga fontosabb előfordulásai

A Ga kinyerése rendszerint a szfaleritek, egyéb szulfidos ércek, továbbá a bauxitok, agyagok és a kőszénhamu más fémek előállítására irányuló ipari feldolgozásának melléktermékeként jön létre. Így tehát nem beszélhetünk külön galliumelőfordulásokról, mivel gazdaságossági és technológiai 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 kőszenek elégetése kapcsán évente 1 millió kg Ga-ot veszit el a világgazdaság. Ehhez a veszteséghez járulnak még a Ga kivonása nélkül távoztatott bauxit-lugok, szfalerit pörkök stb.

Néhány számszerű adattal is jellemezhetjük a Ga előfordulását. Alacsony hőmérsékletű hidrotermális szfaleritekben átlag 0,002 % Ga található, egyes észak - amerikai szfaleritekben 0,007 % Ga-t is kimutattak. A freibergi dúsércben 0,0005 % Ga van, a mannsfeldi rézpalában 0,003 %. Kőszenek hamujában a Ga tartalom elérheti a 0,05-0,25 %-ot. Hazai bauxitjaink átlagosan 0,003 % Ga-t tartalmaznak, ez a BAYER-eljárással történő bauxitfeldolgozásnál keletkező sűrűlúgban 200 mg/liter értékhatárig is emelkedhet. Vaskohászati salakokban feldúsuló Ga mennyisége néha 0,01 %-ot is elér.

A Ga kutatásának módszerei

A Ga kutatása ritkán történik a szokásos geokémiai módszerekkel, csupán egy-két irodalmi példát találhatunk arra vonatkozóan, hogy polimetallikus telepek környékén eredményes hidrogeokémiai prospekciót végeztek Ga-ra. Ga tartalmú szulfidos érctelepek környékéről származó felszinközeli vizek száraz maradékában 0,001--0,008 % Ga is található.

Egyébként a Ga prospekciója inkább a már emlitett gyártási folyamatok melléktermékeiben, továbbá a kőszénhamukban történő Ga dúsulás meghatározására irányul. Megvizsgálták pl. hazai kénsavgyártásunk 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 barnakőszénkátrányokban, gázvizekben stb.

A Ga gazdasági adatai

A galliumnak, mint fémnek, egyik nagy előnye, hogy széles hőfoktartományban folyékony halmazállapotú és gőztenziója kicsiny.

Hőmérsékletmérésre a nagytisztaságú Ga-ot kvarccsőbe forrasztva 30 C^o-tól 1980 C^o-ig lehet használni.

Atomreaktorban, mint hőátadó közeget használják. Kicsiny olvadáspontú ötvözetek előállitására kiválóan alkalmas. Elektromos félvezetőként jelentős szerepe van a tranzisztor-gyártásban. A galliumot, mint fotó-félvezetőt, napelemek előállitásánál is használják. Szerves anyagok szintézisénél katalizátorként lehet alkalmazni. Gyógyászati alkalmazásai közül megemlithető a kék és vörös fény tartományban egyaránt sugárzó lámpák előállitása. E lámpák katódja folyékony Al-Ga ötvözet.

A Ga világpiaci ára 3 dollár/g (1957). A gallium előállitására hazai lehetőséget is teremtettünk, de előállitása -- szükséglet hiányában -- ez idő szerint csak csökkentett mértékű. A tranzisztortechnikában és a félvezetőtechnikában való alkalmazásának növekedésével az érdeklődés fokozódása várható.

Germánium

A Ge eloszlását a magmás kőzetekben az utóbbi évek során számosan behatóan tanulmányozták (BURTON és munkatársai 1959, BURKSER és munkatársai 1961, ONISHI 1956 valamint EL WARDANI 1957). Az újabb vizsgálatok alapján is megerősitést 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 sziliciummal 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 szfaleritekben. A sziliciummal 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 megállapitsák a Ge eloszlását az egyes kőzetképző ásványokban. Megállapitást nyert, hogy a szilikátos ásványoknak csaknem mindegyike tartalmaz 1-2 g/t Ge-ot, de szelektiv felhalmozódást egyik sem mutat. Mégis az a tapasztalat, hogy a Ge könnyebben lép be helyettesitőként az inoszilikátokba, mint az összetettebb szilikátszerkezetekbe.

A magmás folyamatok során a Ge a magma-maradék szilikátjaiban és az utómagmás oldatokban dúsul.

HÖRMANN (1963) a kőzetalkotó ásványok Ge tartalmának kifejezésére a relativ dúsulási tényező fogalmát (D) vezette be, vagyis valamely ásványban lévő Ge atomok számát az ugyanazon kőzet plagioklász földpátjában található Ge atomok számához viszonyitja:

$$D = \frac{(Ge)_{atom} \longrightarrow \text{ásványban}}{(Ge)_{atom} \longrightarrow \text{plagioklászban}}$$

A különböző szilikátásványok D értékei:

Szilikátcsoport	Ásvány	D tényező
tektoszilikátok	kvarc ≈	< 0,1
	ortoklász	0,5 - 0,9
	plagioklász	1,0
filloszilikátok	biotit, muszkovit	1,1 - 1,8
inoszilikátok	amfibol	5,3
	piroxén	2,6 - 6,1
mezo szilikátok	olivin	2,3 - 8,2
	gránát	10,3

HÖRMANN a magmadifferenciáció kőzetsorozataiban adódó Ge-megoszlást is értelmezte. Megállapitotta, hogy összefüggés van a Ge dúsulása és a kőzet szines komponenseinek aránya között. Bevezette a «beépülési tényező» (A) fogalmát, mely a keletkező kőzet ásványaiba beépült és az olvadékban lévő, még le nem kötött Ge koncentráció viszonyát fejezi ki:

$$A = \frac{Ge_{konc.} \longrightarrow \text{(ásványban)}}{Ge_{konc.} \longrightarrow \text{(olvadékban)}}$$

További megfontolásainak eredménye röviden a következőképpen összegezhető:

A magmából kristályosodó kőzetben a Ge tartalom egyrészt függ az olvadék Ge koncentrációjától, másrészt a kristályosodó kőzet sötét és világos elegyrészeinek arányától, vagyis:

$$Ge_{konc.}\ \text{(kőzetben)} = (S\% \cdot A_s + V\% \cdot A_v)\ Ge_{konc.}\ \text{(olvadékban)} \cong \text{konstans}$$

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 közelitőleg állandó. Eleinte u.i. több a szines elegyrész, amelyben nagyobbfokú a Ge dúsulása, viszont ugyanekkor a magma Ge-koncentrációja még kicsi. Később a szines kőzetelegyrészek aránya csökken, ellenben az olvadék Ge-koncentrációja fokozatosan nő, tehát a szorzat értéke nem változik lényegesen.

A pegmatitos-pneumatolitos fázisban a Ge dúsulási tényezőire vonatkozó megállapitások HÖRMANN szerint nem érvényesek. A halogénekben, kénben és könnyen illókban általában gazdag folyadék - és gőzfázist egészen más viszonyok uralják és a Ge koncentrációja lényegesen nagyobb lesz. A Ge ekkor valószinüleg klorid, vagy fluorid alakban szállitódik. A főkristályosodáskor képződő biotitokban a Ge-koncentráció kb. 4 g/t, a pneumatolitos muszkovitban viszont gyakran eléri a 19-20 g/t-t.

Ha megvizsgáljuk a Ge korrelációját a pneumatolitos fázis egyik legfontosabb nyomelemével a Gn-al, megállapithatjuk, hogy a Ge és Sn viselkedése nem teljesen egyforma. Laboratóriumi kisérletek is mutatják a két elem halogenidjeinek eltérő sajátságait.

Mig az Sn^{4+} fluoridjából hidrolizis következtében kolloidális ónsav válik ki (ez semleges közegben oldhatatlan), addig a Ge^{4+} halogénvegyületeiből hidroliziskor 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-ot főleg a sziderit rejti. 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 szfaleritekben a Ge tartalom 0,3-0,005 % között változik, a magas hőmérsékleten keletkező szfaleritekben 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 kőszén hamuadó elegyrészeiben, üledékes vaércekben jelentős Ge-dúsulás jöhet létre. A dúsulás adszorpciós folyamatokra, szerves folyamatokra, kémiai hatásokra vezethető vissza. (Az üledékes fázisban jelentkező Ge-dúsulások tárgyalására 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-ólomérctelep egyik jellegzetes ásványa. Ugyancsak a tsumebi érctelepben, továbbá a Kipushi (Rhodézia) környékén lévő érctelepben egy másik Ge tartalmú szulfidos ásványt is felismertek: a rénieritet (Cu, Fe, Ge, Zn/S), mely az emlitett telepekben kinyerhető mennyiségben fordul elő.

Az argirodit: $4\ Ag_2S.GeS_2$ a boliviai ón-ezüst érctelepben és a freibergi ércben is előfordul. A Ge helyére Sn épülhet be, igy izomorf sorozat jön létre, melynek másik szélső tagja a canfieldit: $4\ Ag_2S.\ SnS_2$.

A Ge önálló ásványokban való előfordulását csak néhány telepből ismerjük, a szulfidos cink- és ólomércekben rendszerint csupán helyettesitő elemként fordul elő.

C. FRONDEL és H. STRUNZ (1960) a Délnyugat-Afrikában lévő Tsumeb érctelepének geokémiai vizsgálatánál két -- a telep oxidációs zónájából származó -- germánium tartalmú ólomásványt határozott meg. Az egyik kis fehér tűk alakjában jelenik meg, összetétele: $Pb_3Ge^{2+}(OH)_4(SO_4)_2.4\ H_2O$. Ezt az ásványt a szerzők fleischerit-nek nevezték el. A másik ásvány az előzőnek pszeudomorfózája, képlete: $Pb_3\ GeO_2\ (OH)_2\ (SO_4)_2$. 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: $Fe\ (Ge^{4+}/OH/_6)$. E másodlagos germániumásványoknak nincs gyakorlati jelentőségük, inkább csak ásványtani érdekességként tarthatjuk őket számon.

A Ge fontosabb előfordulásai

A Ge iparilag kinyerhető: 1) Ge-ban gazdag ércekből, 2) szinesércekből, 3) kőszenek hamujából. Az első két esetben a Ge kinyerése az ércfeldolgozás melléktermékе, ezek mellett egyre inkább előtérbe lép a szénhamuknak Ge-ra való feldolgozása.

A Ge egyik legfontosabb előfordulása a délnyugat-afrikai tsumebi polimetallikus- (réz, ólom, cink, ezüst) hidrotermális- szulfidos érctelep, melyből a Ge-ot 1954. óta kinyerik.

A tsumebi telepben a Ge tartalom átlagértékben 150-170 g/t között változik. A Ge tartalmú szulfidokat flotációval dúsitják. Az emlitett előforduláson kivül igen jelentékeny a katangai telep Ge tartalma is.

A Ge kutatásának módszerei

Arra a kérdésre, hogy hol érdemes Ge-ot keresni, leginkább a Ge geokémiája ad feleletet. Mint láttuk, az alacsony képződési hőmérsékletü hidrotermális szulfidos ércekben, továbbá kőszénhamukban, kőszénkátrányokban várható leginkább jelentékeny Ge-dúsulás.

A Ge analitikai meghatározására a leggyorsabb, legalkalmasabb módszer az optikai szinképelemzés. Történt azonban kezdeményezés gyors terepi meghatározásra is, a prospekció meggyorsitása érdekében. DRESSEL (1962) a terepen való Ge-meghatározásra a következő kolorimetrikus eljárást javasolja: a poritott kőzetmintából a Ge-ot savval kioldva fenilfluoronnal komplex kötésbe visszük. Ezt a Ge-komplexet széntetrakloriddal kirázzuk, igy jellemző, a Ge tartalommal arányos erősségű vöröses szineződést nyerünk.

A Ge gazdasági adatai

A germánium a távközlési technika egyik fontos, félvezetőként használt féme. Jelentősége a gyengeáramú technikában ma is változatlan, az erősáramú technikában azonban a tiszta szilicium nagyrészt kiszoritótta a germániumot.

A germánium termelése -- a szilicium egyenirányitók térhóditása ellenére is -- növekvő irányzatú. A világtermelés évi 40 tonna (1957), a termelt mennyiség 3/4-ed részét az Egyesült Államokban dolgozzák fel.

Néhány ország ill. terület évi germániumtermelését (kg-ban) 1956. és 1961. között a «Statistical Summary of the Mineral Industry» adatai alapján a következő számadatokkal jellemezhetjük (lásd a következő oldalon):

	1956	1957	1958	1959	1960	1961
Olaszország	----	----	----	1 500	6 000	nincs adat
Kongó	4 100	9 900	17 500	15 000	27 000	14 500
Délnyugat-Afrika	10 000	6 000	7 000	8 000	21 000	18 000
USA	nincs adat	nincs adat	nincs adat	20 000	27 000	20 000

Ezekben a termelési 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 változó. 1955-ben grammonként 0,7 dollár volt a tiszta germánium ara.

I n d i u m

Az indium jellegzetes szórt elem, önálló ásványa egyáltalán nincs. Kalkofil jellegü; 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 irányitja.

Vasmentes kőzetalkotó ásványokban, igy kvarcban, földpátokban, apatitban, cirkonban nem sikerült indiumot kimutatni; magnetitben, biotitokban, piroxénekben ellenben rendszerint találhatók indium-nyomok. A feltételezések szerint az In^{3+} ion a Fe^{2+} iont helyettesiti az ásványokban. V.V. IVANOV és A.A. ROZBIANSKAJA (1961) mutatott rá, hogy az In a két vegyértékü Fe-mal való geokémiai rokonságát az ércképződésfolyamatai során megtartja. Az első ércképződési fázisban -- oxidativ körülmények mellett -- az indium a vastartalmú szilikátokba és wolframátokba lép be. A késői szulfid-fázisban -- reduktiv 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 -- Sn tartalom között is találtak összefüggést. Az In és Sn társulásának okát nem ismerjük. Egyes szerzők megkisérelték a radioaktiv Sn^{115} izotóp bomlásfolyamatával magyarázni az In és Sn együttes előfordulását,

mert ez a bomlásfolyamat In^{115} 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 megállapitásra vezetett, hogy egyes területeken az átlagosnál valamivel nagyobb In-koncentrációk fordulnak elő, vagyis léteznek un. indium-provinciák (hasonló megállapitást már a Ga-ra és a Ge-ra vonatkozóan is tettek) ANDERSON (1953) pl. Ausztráliában jelölt ki ilyen indium-provinciát. Észak-Amerika területén inkább Ge-provinciák adódtak.

D.M. SHAW (1957) szerint az is feltételezhető, hogy a szilikátok In tartalma a járulékos szulfid-ásványokban, rejtve fordul elő és nem a szilikátrácsba épült izomorf helyettesitőként. Ezt az elgondolást alátámasztaná az, hogy a $Fe^{2+} \longrightarrow In^{3+}$ között feltételezett diadochia nem áll összhangban azzal a ténnyel, hogy a vasszulfidok és -arzenidek általában nem tartalmaznak kimutatható In-nyomokat.

A többi szulfidos ércben gyakran található In-nyom. A legáltalánosabb In-hordozó szulfid a szfalerit, de előfordul galenitben, kalkopiritben, germanitban, stb. is.

A szfaleritek indium tartalmának gyakorlati jelentősége miatt is sokan foglalkoztak azzal a kérdéssel, milyen módon van jelen az In a szulfidokban. Mivel a szfaleritben nemcsak ionos, hanem kovalens kötés is van, a $Zn \longrightarrow In$ izomorf helyettesitést csak GOLDSCHMIDT szabályainak módositásával értelmezhetnénk, oly módon, hogy itt nem az ionsugarakat, hanem a kovalenskötésnek megfelelően az atomsugarakat kell figyelembe venni. Az In atomsugara 1,44 Å, a Zn atomsugara 1,31 Å. Az egyezés még igy sem teljes a számitott és az észlelt adatok között, amit az indokolja, hogy a szfaleritben a kovalens kötésen kivül ionos kötés is előfordul, sőt egyes esetekben részben fémes kötést is figyelembe kell venni.

F. NOVÁK, A. TACL és A. BLÜML (1962) vizsgálták az In kötésmódját a szfaleritben. Ennek érdekében megfigyelték az In mikro-eloszlását, és megállapitották, hogy az igen szabálytalan. Ez többféleképpen indokolható:

a) a ZnS aggregátumban az In szubmikroszkópos, vagy mikroszkópos méretű, indiumban gazdag heterogén ásványzárványok alakjában van jelen;

b) a szfaleritrácsba az In izomorf helyettesitőként lép be, de koncentrációja a különböző szfalerit-tipusok, illetve szfalerit generációk szerint változik;

c) a szfaleritrácsban az In izomorf helyettesitő, eloszlását azonban a szfale-

ritráçs rendezetlensége befolyásolja, ami különféle tényezők függvénye.

E legutóbbi elgondolás látszik a legvalószinűbbnek, 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 a nagy In és Fe tartalom összefüggése.

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 In tartalmúak, de kisebb mértékben, mint a szfaleritek. Nagyobb hőmérsékleten keletkezett galenitekben fokozott az In megjelenésének valószinűsége. ANDERSON (1953) szerint az együtt-fellépő szfalerit és galenit szokott In-ban a leggazdagabb lenni.

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 kadmium-előállítás melléktermékeként.

Először a freibergi, sötét szinű szfaleritben ismerték fel, ebben az ásványban az In tartalom a 0,1 %-ot is eléri. A Harz hegységi szfaleritben csak 0,005 % In van.

Fontos In lelőhelyek vannak az Egyesült Államokban, a Szovjetunióban, Finnországban, Kanadában, Japánban, Peruban, Chilében, Lengyelországban stb.

Néhány állam indium-termelési adatának felsorolásával képet adhatunk a világtermelésről:

Kanadában 1957-ben 12 000 kg, 1958-ban 2146 kg indiumot termeltek. Japánban 1958-ban kb. 600 kg, 1959-ben 2000 kg indiumot állitottak elő.

Az irodalmi adatok arról adnak számot, hogy 0,0008 % In tartalmú ércekből flotációval kifizetődően lehet melléktermékként In-t is kinyerni.

Az In világpiaci ára kb. 80 dollár/kg. A világtermelést átlagosan évi 10-15 tonnára becsülik (1957-ben pl. ennél jóval több volt).

Az inidiumnak kiterjedt alkalmazási területe van. Repülőgépalkatrészek kiváló tulajdonságokkal rendelkező fémbevonatainak előállításánál alkalmazzák.

Repülőgépmotoroknál, Diesel-motoroknál, autómotoroknál csapágyfém-ötvözőként használatos. A tranzisztortechnika is alkalmazza, Ge-mal együtt. Indium jelenléte ugyanis a germániumot «lyukvezetővé» teszi, tehát félvezetős erősítők számára alkalmas.

Az indium arannyal készült ötvözete fogászati fém. Ónnal alkotott ötvözete kiváló forrasztófém, (pl. üveg és fém összeforrasztására jól bevált). Az atomtechnika is alkalmazza neutrondetektorként.

Az indiumarzenidet a Hall-effektuson alapuló galvanomágneses készülékeknél generátor anyagként alkalmazzák.

T a l l i u m

A tallium igen ritka elem, de valamivel gyakoribb, mint a Hg és mint pl. a Bi, Cd, Ag, Se. A kőzetképző ásványokban izomorf helyettesitőként fordul elő. Mint az utóbbi három ritka elem (Ga, Ge, In), igy a Tl is kettős geokémiai jellegű: részben litofil, részben kalkofil. Mint litofil elem az alkáli fémekhez (K, Na, Li, Rb, Cs), mint kalkofil elem geokémiai viselkedésében az Ag-hez és Pb-hoz kapcsolódik. A Tl-nek az emlitett elemektől eltérő tulajdonsága is van: pl. az, hogy gyakran terméskénben is megjelenik.

Magmás kőzetekben (gránitokban) tipusos szórt elemként viselkedik. Tulajdonságai leginkább a Rb-hoz hasonlók, kristálykémiailag leginkább a K-mal rokon. Izomorf helyettesitőként 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 kőzetsorozataiban a Tl a legsavanyubb differenciátumokban dúsul. A Tl dúsulása itt nagyobb mértékű, mint a Rb-é, tehát e kőzetekre nem érvényes maradéktalanul AHRENS (1945) megállapitása a Rb/Tl arány állandósága.

V.V. IVANOV (1959) szerint a Tl előfordulása a savanyú és az alkáli kőzetekben a legnagyobb, a Tl mennyisége pedig a Pb és a K tartalommal áll korrelá-

cióban. IVANOV a továbbiakban a Tl négyféle előfordulási módját emeli ki, ezek a következők: izomorf helyettesitőként alkáligránitokban, pegmatitos dúsulások kapcsán alkáli pegmatitokban, hidrotermális szulfidos ércekben és üledékes mangánércekben. Gyakorlati szempontból az emlitett előfordulások közül a hidrotermális szulfidércek jönnek leginkább számitásba.

A tallium a galenitben inkább dúsul, mint a szfaleritben. E. SCHROLL (1953) rámutatott arra, hogy a szfaleritek közül csak a sötét szinű ólomban gazdag változatok tartalmaznak talliumot. Tl-dúsulásra a polimetallikus ércesedés a legkedvezőbb. A Tl kedveli a kolloid kiválású ércet is.

DUNIN és BARKOVSZKAJA (1961) részletesen megvizsgálták a Tl eloszlását a nyugati Tien-San ólom-cink érctelepeiben. 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 jarositban és a plumbojarositban dúsul a Tl.

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 szulfóarzenátok, illetve szulfóantimonátok vagy komplex szelenidek. A következő Tl tartalmú ásványokat emlithetjük meg:

lorandit: $Tl_2 S As_2S_3$
crookesit: $Cu_{15} Tl_2 Ag Se_9$
vrbait: $Tl_2 S (As_2S_3)_2 Sb_2S_3$
hutchinsonit: $PbS (AgTl)_2 S As_2S_3$

A fontosabb Tl előfordulások és gazdasági adataik

A Tl főleg ólomércet is tartalmazó polimetallikus szulfidos ércekből nyerhető ki. Emlitésre érdemes mennyiségben fordul elő még a mannsfeldi rézpalában: 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 kohósitásánál melléktermékként nyerik. Dúsul a Tl az ólomkamaraiszapban, anyalugokban, kohók szállóporában stb.

A tallium évi világtermelése kb. 20 t (1955). A utóbbi években a talliumból túltermelés állt elő, igy 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 szükkörü. Más fémekkel ötvözve ellenben számos helyen alkalmazzák igen értékes tulajdonságai miatt. Igy pl. ólommal ötvözve korrózióálló, saválló fémbevonatok készitésére használják. A tallium-higany eutektikum (8,5 % Tl tartalommal) fagyáspontja -60 C^o (tehát 20 C^o-kal alacsonyabb, mint a higanyé). Sztratoszféra kutatásnál, sarkkutatásnál, vagyis alacsony hőmérsékletek méréséné a higanyt ezzel az eutektikummal helyettesitik.

Talliumjodid--bromid kristályokból készithetők az infravörös optikai berendezések lencséi, prizmái, ablakai, mert ez az igen nagy hullámhosszúságú sugarakat is áteresztí.

A tallium szulfidját, szelenidjét vagy telluridját fényelektromos cellákban fényérzékeny anyagként használják. Különösen az infravörös tartományban érzékenyebb, mint a szelén-cella. Elektronsokszorozókban is igen jól bevált a tallium-fotocella.

Szcintillációs számlálók NaJ, vagy a KJ kristályait 0,1 % TlJ hozzáadásával aktiválják.

Ha bármilyen üvegolvadékhoz alkália helyett talliumot adagolnak, az üveg törésmutatója nagymértékben megnövekszik. Az ilyen üveg mesterséges drágakő előállitására alkalmas.

Mivel hatékony méreg, kártékony állatok irtásánál is felhasználják.

A kémiai ipar katalizátorként alkalmazza.

K a d m i u m

A kadmiumra vonatkozó geokémiai ismereteink még ma is viszonylag elég hiányosak, az érdemi adatok pedig nemegyszer ellentmondóak. A nehézség talán részben abból adódik, hogy a Cd pontos analitikai meghatározása - különösen évekkel ezelőtt - a laboratóriumok számára problémát jelentett.

Már régebben is helyesen értelmezték a kadmium viselkedését a magmafolya-

matok alatt. Ujabban E.A. VINCENT és L.I. BILEFIELD (1960) vizsgálatai is megerősitették a régebbi megállapitásokat. Szerintük a Skaergaard-i intruzió kristályosodási folyamatának különböző szakaszaiban a Cd gyakorlatilag teljesen a folyékony maradék-magmában marad és csak az utolsó kiválások kőzetanyagában jelenik meg. Ahol a magmás kőzetekben megtalálható, ott főként titán tartalmú magnetitek, vasdús olivinek és a piroxének rejtik. VINCENT és BILEFIELD megfigyelése szerint a Ca^{2+}-hoz igen hasonló ionmérete ellenére sem helyettesiti azt a rácsszerkezetekben, igy a plagioklász szerkezetbe sem lép be. Vannak azonban olyan esetek, ahol számolni kell a $Ca^{2+} \longrightarrow Cd^{2+}$ helyettesitéssel, igy a kadmium feltünő dúsulását egyes karbonatitokban pl. csak ezzel a helyettesitéssel értelmezhetjük.

A hidrotermális fázisban dúsul a kadmium. Az elsőként kivált szulfidásványok azonban nem tartalmaznak 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 wurzitok genetikája, képződési hőmérséklete, egyéb járulékos elem tartalma 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 kifejlődésű szfaleriteknél a világosabb szinu övekben több a Cd, mint a vasban dús, sötétebb szinű 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» szövetü wurtzit-szfalerit változatban találta a legtöbbet.

A. MOOKHERJEE (1962) az epihidrotermális oldatokból lecsapódó ZnS -- CdS rendszerek megoszlási tényezőit vizsgálta, egyszerűsitett modellek segitségével. Megfigyelései szerint a kristályosodó szfaleritek Cd koncentrációja a hidrotermális oldat klorid-ion tartalmától és a hőmérséklettől függ. E két tényező együttes hatásának

eredője befolyásolja a létrejövő Cd-koncentrációt. A klorid-ionok befolyását azzal magyarázza, hogy a Cd és Zn klorid-komplexeinek stabilitása erősen eltérő. Maximális Cd-koncentráció azokban a szfaleritekben várható, melyek kb. 90 C^{o}-on, 2-3 M NaCl tartalmú hidrotermális oldatokból keletkeztek.

S.T. BADALOV és M.R. ENIKEEV (1959) megfigyelései szerint a cinkszulfidok kadmium tartalma függ a teleptipustól és a kisérő ásványtársaságtól, de kevéssé függ a szfaleritek vastartalmától.

Az egyes szerzők megállapitásai 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 érckiválásokban.

A Cd-nak önálló szulfidásványa is ismeretes, ez a greenockit (CdS), ami azonban igen ritkán, leginkább a cementációs övben fordul elő.

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 érctesttől 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, igy nehezebben is csapódik ki. Ez az oka annak, hogy az oxidációs zónában a vizes oldatokban (felszinközeli vizekben) a Zn:Cd arány a szfaleritben található átlagos arányhoz képest a Cd javára eltolódik. Találunk irodalmi példát arra, hogy hidrometallometriás vizsgálatoknál a Cd jelenléte-ből következtettek arra, hogy a közelben cinkércnek kell lennie.

A Cd gazdasági adatai

A kadmium előállitása világszerte a cinkércek feldolgozásának melléktermékeként történik.

A világtermelést 1956-ban évi 9000 tonnára becsülték. A Cd termelése növekvő irányzatot mutat, 1961-ben az évi termelés már 10 000 tonnára nőtt. A kadmium világtermelésének döntő része az Egyesült Államokból, Mexikóból, a Szovjetunió-

ból, Kanadából, Belgiumból. DNy-Afrikából és Japánból kerül ki. Világpiaci ára kilogrammonként kb. 10 dollár.

A kadmium alkalmazása elég sokirányú. Különleges célokra készitett vas- és acéltárgyak bevonására Ni-Cd akkumulátorok előállitására, festékek előállitására használják. A reaktortechnikában mint neutronelnyelőt alkalmazzák. Neutronbefogási keresztmetszete termikus neutronokra vonatkozóan elég nagy, kb. 2400 barn. E tulajdonsága miatt az atomiparban biztonsági rudak, szabályozó rudak előállitására alkalmazzák. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a reaktortechnikában a kadmium a bór kedvező tulajdonságaival nem veheti fel a versenyt.

B i z m u t

Kalkofil jellegű elem, mely az utómagmás kristályosodásnak főként pneumatolitos és magas hidrotermás szakaszában kristályosodik.

A magmás kőzetek közül inkább a savanyúbbakban, mint a bázisosakban dúsul V.M. GOLDSCHMIDT (1954) feltételezése szerint a Bi^{3+} az ásványokban a Ca^{2+}-t helyettesiti. E feltevés azonban a későbbiek során nem minden esetben igazólodott. Igy 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, wollasztonitban stb.

Gyakran előfordul Bi-dúsulás pegmatitos ásványokban, ritka földfémek helyettesitőjeként is. BROOKS és AHRENS (1961) monacitban észlelt Bi-dúsulást, feltehetően $Rf^{3+} \longrightarrow Bi^{3+}$ helyettesités (háromvegyértékű ritkaföldfémeknek Bi-tal való helyettesitése) 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 helyettesitéssel értelmezhető:

$$2\ Pb^{2+} \longrightarrow Bi^{3+} \longrightarrow +Tl^{+};$$

ezt az ionsugarak hasonlósága teszi lehetővé (r_{Tl^+} = 1,40 Å, $r_{Bi^{3+}}$ = 1,09 Å, $r_{Pb^{2+}}$ = 1,32 Å), habár a Bi^{3+} és Pb^{2+} valamint a Tl^+ ionsugara között a különb-

ség jelentősebb, mint a helyettesitéseknél általában lehetséges $\pm$ 15 %.

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 ásványaival szerepel. Ezenkivül a galenitekben, -- különösen a magasabb hőmérsékleten keletkezett ércekben -- található jelentékeny mennyiségben.

A Bi fontosabb ásványai

A bizmut a természetben vagy fémes alakban (termés bizmut), vagy ásványaiban 3-értékü alakban, fordul elő.

A termés bizmut fémes fényű, ezüstfehér szinű, vörösesrózsaszines árnyalattal.

Bizmutinit (Bi_2S_3) a pneumatolitos fázistól a hidrotermális fázisig előfordul, főleg azonban a nagy hőfokú hidrotermás telepekben gyakori. Világosszürke szinű, ortorombos kristályrendszerbe tartozó ásvány. Gyakorlati szempontból ez a bizmut legfontosabb ásványa. A tiszta bizmutinit bizmut tartalma 81,2 %.

Bizmutotantalit ($BiTaO_4$). Kelet-Afrikában gránitpegmatitokban találták meg; ritka ásvány.

A nagy hőfokú hidrotermás telepekben a Bi gyakran társul arannyal, tellurral és szelénnel. E társulás ásványai:

tetradimit: Be_2Te_2S
szilvanit: $Au\ AgTe_4$
guanajuatit: $Bi_2(S,Se)_3$

A felsoroltakon kivül még negyvennél több, kisebb jelentőségű Bi-tartalmú ásvány ismeretes.

Az önálló ásványokban való megjelenésen kivül fontos a bizmutnak a galenitekben való előfordulása. Feltevések szerint a Bi a galenitrácsban az ólmot helyettesiti. 1000 ppm Bi-ot tartalmazó galenitmintában az ásvány sajátságai még változatlanok, ha azonban a Pb $\longrightarrow$ Bi helyettesités olyan mérvű, hogy a Bi tartalom a 10 000 ppm-t is eléri, akkor már az ásvány hasadása és egyéb tulajdonságai is

észrevehető változást mutatnak. Már említettük GOLDSCHMIDT által a galenitek - ben észlelt Bi-Tl korrelációt. D.O: ONTOEV és munkatársai (1960) a bukukai, nagy. Bi- és Ag tartalmu galenittelep ásványos összetételét és a Bi és Ag tartalom korrelációját vizsgálták. Főként azokban a galenitmintákban volt nagy Bi tartalom, melyekben beegerit ($Pb_2Bi_2S_9$)- zárványok fordultak elő, de gyakran zárványmentes galenitmintákban is sok Bi és Ag mutatkozott. Az ilyen mintákban az igen erős Ag-Bi korreláció a szerzőket a PbS-dal izomorf sort képező matildit (α-$AgBiS_2$) jelenlétének feltételezésére vezette. A galenitek matildit tartalma, továbbá a Bi és Ag mennyiségének növekedése között határozott összefüggést találtak, ugyanakkor csökkent a Pb tartalom.

Galeniten kivül kalkopiritben, piritben, szfaleritben, tetraedritben fordul elő bizmut.

A Bi gazdasági adatai

Sok éven át Bolivia szállitotta a világ bizmuttermelésének döntő részét. A 4900 m magas Tasna hegyet, mint a világ legnagyobb bizmutlelőhelyét emlegetik. Eredetét tekintve, pneumatolitos telepnek tartják, ásványtársasága is ennek felel meg.

Peruban és Mexikóban mezotermális bizmuttelepek ismeretesek. Mexikóban bizmut-szelenid tartalmú teléreket is találtak.

A bizmut, a nagy bizmuttelepeken kivül, az ólomraffináló üzemek és a rézkohászati üzemek hulladékanyagának feldolgozásából kerül elő.

A bizmutnak jelentős szerep jut a reaktortechnikában. Mint kis neutron-befogási keresztmetszettel rendelkező elem, igen előnyösen alkalmazható hőközvetitő közegként.

A bizmut vegyületeit és a különböző bizmutkészitményeket a vegyszergyártásnál és a gyógyszeriparban alkalmazzák.

A bizmut világpiaci ára kb. 16 dollár/kg.

A bizmut kinyerési lehetőségei még nincsenek teljesen kiaknázva, mivel az ólom- és rézércek feldolgozásánál nem minden esetben foglalkoznak a melléktermékek kinyerésével. Gyöngyösoroszi szinesérceinek feldolgozásánál is figyelemmel kellene kisérni a bizmut esetleges dúsulását a gyártási melléktermékekben.

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 valószínüsége 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.

Szulfidos ércek oxidációs zónájában a kén könnyebben oxidálódik, mint a szelén; a szulfátok pedig a talajvizzel könnyen elszállítódnak. Ennek eredményeképpen az oxidációs zónában a kén és a szelén határozott különválása figyelhető meg. Erősen oxidálóképes környezetben szelenitek és szelenátok is képződhetnek; ezek jól oldhatók, igy szintén elszállítódnak. A szeleniteket azonban a talajok vashidroxidja meg is kötheti, nehezen oldódó, bázisos vasszelenitek képződése révén.

A szelén a természetben kristályos és amorf állapotban is előfordul. Vegyületeiben -- az oxidációs állapottól függően -- fémszelenid, szulfoszelenid, szelenit és szelenát alakban fordul elő. Önálló szelénásványokat is ismerünk, de ezek a természetben eléggé ritkák, főleg az epitermális telepekben fordulnak elő. Ilyenek: berzelianit: Cu_2Se, klausthalit: PbSe, guanajuatit: Bi_2Se_3, ferroszelit: $FeSe_2$, klockmannit: CuSe, hastit: (Co, Fe) Se_2, naumannit: Ag_2Se, stilleit: ZnSe, tiemannit: HgSe, penroseit: (Ni, Cu, Pb) Se_2

A szulfidos telepek közül a hidrotermális és pneumatolitos telepekben gyakori, de az un. 'porfiros' rézérctelepekben is előfordul, továbbá epitermális arany-ezüst telérekben. Higany- és antimontelepekben is megtalálható, előfordul azonkivül vulkáni exhalációkban is. Hawaii szigetén a talajok szelén tartalmát a vulkáni tufákból származtatják. Üledékes kőzetekben is megtalálható. Dúsul azokban a növényekben, melyek szelén tartalmú talajon teremnek. Boliviában, Argentinában találtak olyan szelenid teléreket is, melyekben szulfidásványok nem fordultak elő. E telérek a szelenideken kivül csak másodlagos szelenitásványokat tartalmaznak.

Agyagos üledékekben, homokkövekben is előfordul szelén, gyakran található üledékes vasoxidos képződményekben és pirit-konkréciókban is. Foszfátos telepekben, különösen ha pirittartalmúak, jelentékeny szeléntartalom fordulhat elő.

A Se gazdasági adatai

Az ipar érdeklődése akkor fordult a szelén felé, amikor felfedezték, hogy elektromos vezetőképessége fény hatására jelentősen megváltozik. Másik fontos tulajdonsága folytán elektromos egyenirányitóként alkalmazható. Pozitiv előjelű termofeszültséggel rendelkezik. Itt felsorolt tulajdonságai alapján néhány évtizede széleskörű alkalmazást nyert az elektronikus iparban, a rádiógyártásban és fotocellák előállításánál.

Az emlitetteken kivül a szelénnek más alkalmazási területei is vannak. Ötvözőként alkalmazva növeli a sárgaréz megmunkálhatóságát. Gumi vulkanizálására olyan esetekben alkalmazzák kén helyett, ha a gumi hőállóképességét növelni kell. Katalizátorként a kémiai és gyógyszeripar alkalmazza.

Egyéb alkalmazási területeit is figyelembe véve megállapitható, hogy a szelén iránti nagy érdeklődés -- annak ellenére, hogy az egyenirányitók előállításánál a Ge és a Si a szelénnek erős versenytársává fejlődött -- nem lankad.

A szelén előállitása főként a kénsavgyártás, a piritpörkölés melléktermékeként történik. Ezenkivül a rézércek feldolgozásánál, a rézelektrolizis anódiszapjából is kinyerhető. Hasonlóképpen az ólom-, nikkel- és aranyércek kohósitásának melléktermékeként is előállitják. Az önálló szelénásványok -- ritkaságuk miatt -- gazdasági szempontból nem jönnek számitásba.

Az Egyesült Államokban (Dakota) szelén tartalmú talajokban termő gyomnövényekből is kinyerik a szelént. E talajok Se tartalma kb. 10 g/t, ez mintegy ezerszerese a szokásos átlagértéknek.

A világ szeléntermelésében nagy része van az Egyesült Államoknak, ezenkivül Kanadának, a Szovjetuniónak, Japánnak, Svédországnak. A mannsfeldi rézpalából is állitanak elő szelént.

A szelén világpiaci ára kilogrammonként 15 dollár.

A Se- kutatás módszere

LEUTWEIN és STARKE (1957) a Harz hegységben megkisérelte 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 mutatkozó magasabb Se tartalom szelén-dúsulások nyomára vezetett. MILLER és BYERS (1937) a növényeket szelénfelvevő képességük alapján három csoportra osztotta:

1) határozottan szelenofil növényfajták, melyeknek fejlődéséhez -- 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 Oonopsis. A szelenofil növények hamujában 1000 g/t-nál több Se is található.
2) A közepesen szelenofil növények csoportja, melyeknek fejlődése szelénben szegényebb talajban is biztositottnak látszik. Ezek hamujában 1-100 g/t Se található.
3) Az utolsó csoportba azok a növények tartoznak, melyeknek hamujában a Se 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 lévő Se mennyiségének függvénye. LEUTWEIN és STARKE megállapitásai szerint a közép-európai humid éghajlaton a talajban a Se főként nehezen oldható bázisos vas-szelenitek alakjában fordul elő, igy a geobotanikai prospekció itt nem vezet eredményre. Emlitett szerzők vizsgálati területükön a talajprospekciót eredményesebbnek találták. Laboratóriumi eljárást is kidolgoztak a Se érzékeny kimutatására a talaj-, illetve kőzetmintákban.

Tellur

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 helyettesitőként 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 (nigglit).

A Te a legtöbb ásványban az Au-mal és Ag-mal képez vegyületet, továbbá igen gyakran a Bi-tal. A felsorolásban szereplő többi fémek telluridjai ritkábbak. A Te csaknem az egyetlen elem, amely az arannyal természetes vegyületet alkot. E telluriďok málláskor telluritokká oxidálódnak.

A fontosabb tellurásványok:

hessit (tellurezüst): Ag_2Te
calaverit: $AuTe_2$
rickardit: $CuTe_3$
coloradoit: HgTe
altait: PbTe
szilvanit: $AuAgTe_2$
petzit: Ag_3AuTe_2
tetradimit: Bi_2Te_2S
tellurszelenid: Te_3Se_2
nagyágit: $AuPb_6S_8$ (Te, 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 termés tellurt is találtak.

Az arany és az ezüst telluridjai az aranytelepek tipikus ásványai. Az arany

és a tellur szoros kapcsolatára jellemző, hogy csaknem minden tellurelőfordulás arany tartalmú és ugyanakkor jóformán minden aranylelőhelyen tellurt is kimutathatunk. E telepekben azonban a szelén alárendeltebb szerepű.

V. V. SCSERBINA (1937) szerint az egyes fémek tellurid - képző hajlama a következőképpen növekszik: Cu → Pb → Ni → Bi → Hg → Ag → Au. 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 emlitett fém szulfidjaival együtt előfordulhat (mivel ezek mind tőle balra állnak), a Cu telluridja mellett azonban a többi fém csak telluridként lehet jelen (mivel mindegyik a Cu jobb oldalán sorakozik).

A tellur ipari kinyerése legnagyobbrészt kohótermékekből történik. A rézkohászatban az anódiszapban dúsul. A nemesfém feldolgozásnak is állandó melléktermékе. 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 teleptipusba tartozik a Ny-ausztráliai és az ontariói Te-előfordulás. Te tartalmú mezotermális telepek találhatók a Szovjetunióban (Altáj), Amerikában (Colorado), továbbá ide tartoznak a Sierra-Nevada arany--kvarc telérei.

Epitermálisak a romániai (Săcărîmb) és a colorádói (Cripple Creek) telepek, valamint Japán tellur előfordulásai.

A Te gazdasági adatai

A tellur néhány alkalmazási területen a szelént helyettesitheti. Igy a metallurgiában rozsdamentes acélötvözőként, a kerámiában festékanyagként használatos, sőt bizonyos mértékben a félvezető gyártásban is átveheti a szelén szerepét. Használják még a szintetikus kaucsuk előállításánál, termoelektromos generátorok készitésénél.

A tellur iránti érdeklődés azonban még korántsem olyan mértékű, mint a szelén iránti, bár alkalmazási köre egyre szélesedik.

A világtermelés átlagértékben évi 150--200 tonna. Ebből 80-100 tonnát az USA szolgáltat, a többit a Szovjetunió, Kanada, Peru, Japán adja.

Világpiaci ára kb. 3 dollár/kg.

c) A bázisos kőzetekben dúsuló ritka elemek

Itt azokkal az elemekkel foglalkozunk, melyek főként az ultrabázisos és a bázisos kőzetekben dúsulnak. Jelentőségük és számuk lényegesen kisebb, mint a savanyú kőzetek ritkaelemeié. Ide sorolhatók a V, Co, Ni és a platina fémek. 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-wolfram telepekhez és a niobátokhoz kapcsolódnak, a ritka földfémekkel egyidejüleg, az előzőkben ismertettük.

V a n á d i u m

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 Å; Fe^{3+}0,72 Å). GOLDSCHMIDT (1954), RANKAMA és SAHAMA (1949), továbbá WAGER és MITCHELL (1948) adatainak összevetése nyomán a magmás kőzettipusok átlagos V tartalma (ppm-ben) a következő:

peridotitok	90
gabbrók	225
dioritok	170
granodioritok	140
gránitok	17

Látható tehát, hogy ha a kőzeteket a növekvő savanyúság szerint rendezzük, olyan egymaximumos görbét kapunk, melynek maximuma nem a legbázisosabb kőzeteknél, hanem az olivingabbróknál 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.

A V fontosabb ásványai

Az ásványokban leggyakrabban vanadát alakban fordul elő, azonban néhány szulfidja és oxidja is ismeretes.

Szulfid alakban a V kinyerése csak egyetlen telepből (Peru) történik. Jelentősebb V tartalmú szulfidásványok: a patronit: V_2S_5 és a sulvanit: $3Cu_2S$ - V_2S_5 vanádium-réz kettős szulfid.

A vanádium oxidok is ritkák, megemlíthető a vanádiumokker: V_2O_5, mely inkább csak ásványtani ritkaság és a coulsonit: $(Fe,V)_3O_4$, mely lényegében V tartalmú magnetit. Az utóbbi ásvány Indiában fordul elő, V tartalma az 5 %-ot is eléri.

A vanadátok -- a molibdátokhoz hasonlóan -- izomorf sort képeznek, melyben vanadátgyök helyettesíti a foszfát - vagy arzenátgyököt. A legfontosabb vanadátok:

Vanadinit (ólom-klorovanadát): $Pb_5Cl(VO_4)_3$ Galenites telérek felszíni mállási zónájában található.

Descloizit: $Pb(Zn,Cu)(OH)VO_4$; néha vanadinittel társulva jelenik meg, Katangából ismeretes.

Chileit: Ólom-rézvanadát, mely majdnem mindig arzenátokkal társul.

Pucherit: $Bi(VO_4)$ bizmutvanadát.

Mottramit: $Pb(Cu,Zn)(OH)VO_4$ ólom és réz vanadát, a jáchymovi érctelep - ben fordul elő.

Volborthit: $CaCu(OH)VO_4$; réz és kalcium tartalmú komplex vanadát; az Ural hegységből ismeretes.

Roscoelit: vas-mangán-aluminium és kálium-szilikovanadát, V_2O_5-ben gazdag muszkovit.

Carnotit: $K_2/UO_2(VO_4)/_2 \cdot 3H_2O$; kálium-uránium-vanadát a Colorado-plató telepeinek fontos ásványa.

Francevillit: $(Ba,Pb)O\ 2UO_3V_2O_5 \cdot 5H_2O$, új ásvány, melyet 1957-ben írtak le.

A vanádium szilikatásványai:

Ardennit: $Mn_5Al_5(As,V)O_4Si_5O_2 \cdot 2H_2O$ aluminium 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 vanádium termelésének jelentékeny része a Coloradói telepből kerül ki. A V tartalmú üledékes összletek a triászba, illetve a jurába tartoznak. A triász arkózás homokkövek szine vörös barnásvöröstől zöldig, zöldesszürkéig változik. Jelentősebb mennyiségü V-ot a szürke, zöldesszürke homokkövek tartalmaznak. A felsőjúra arkózák leginkább barnászöld, vagy szürkészöld szinűek. A vanádiumban gazdag homokkövek rendszerint jelentős mennyiségben tartalmaznak szerves anyagot is, (fosszilis növénymaradványokat).

A telepek vanádium tartalmainak átlaga 1 % -- 5 % közötti, egyes agyagosabb rétegekben azonban a 18 %-ot is eléri. A coloradói V telepek -- mint ismeretes -- jelentős urán és réz tartalmúak.

Peru vanádium előfordulásai évtizedeken át vetekedtek jelentőségben a coloradói telepekkel. A vanádiumban legdúsabb üledékek kréta időszaki, vörös szinű agyagpalák, melyeket aszfaltittelérek járnak át. A vanádium itt főként patronit alakban van jelen. A patronitban V-on és S-en kivül jelentékeny mennyiségű Ni-t, Ti-t, Mo-t is találtak. A felszini zónákban a patronit vanadátokká oxidálódott. 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. SCHNEIDERHOHN (1929) a dél-afrikai vanádiumtelepeket biogén eredetűnek tartotta.

A felsoroltakon kivül még számos európai, ázsiai és amerikai vanádium előfordulás ismeretes, melyek közül több ipari szempontból is számitásba jön.

Az európai előfordulások közül Finnország telepei a legjelentékenyebbek. 1958-ból származó adatok szerint a világtermelesben a harmadik helyet foglalja el. Am-

---

*Itt említjük meg a legfontosabb üledékes V telepeket is. Dúsulási módjáról az üledékekben a későbbiek során beszélünk

fibolitok és gabbrók magnetitjében és ilmenitjében dúsul a vanádium, melyek ugyan akkor Cr, Mn, Ni, Co és Cu-ban is gazdagok. A legjelentékenyebb V forrás Finn országban az Otanmäki titánvaserc bánya, ahol az ércben 65 % Fe és 3 % Ti mellett 0,23 % V található.

A V kutatás irányelvei

Az ismertebb telepek további felsorolása helyett a vanádium prospekciója szempontjából hasznosabb, ha bemutatjuk P. NICOLINI (1960) összefoglalását, mely a teleptipusok általános jellegeit 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 primér, bázisos jellegű magmatitok (nefelinszienitek, diabázok, gabbrók, peridotitek). (Összefoglalóan megállapítható, hogy a világ legnagyobb vanádium készletei homokkövek agyagfrakciójában találhatók, a magmatitok közül pedig gabbrók szolgáltatják a legtöbb vanádiumot.) Az anyakőzet szine és V tartalma között nem lehet jellegzetes összefüggést találni, a kőzet lehet szürke, zöldesszürke, barnás vöröses szinü, fekete; a foszfátos kőzetek esetén pl. világossárga vagy fehér is. A szineknek ez a sokféle változata arra utal, hogy vanádium telepek különböző miliőben, 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 vanádium tartalmúak. Bár a szervesanyag szerepét a V dúsitásában régebben már tisztázottnak tekintették, újabban ismét a vitatott problémák közé került. (A szervesanyagok dúsító hatásánál egyébként erről már megemlékeztünk.)

Noha vanádium-dúsulás tengeri és szárazföldi eredetü képződményekben egyaránt előfordulhat, mégis megállapítható, hogy jelentékeny vanádium tartalmú üledékes telep kialakulására a trópusi klimaviszonyok hatnak legkedvezőbben.

A vanádium jellemző nyomelemtársulása: Ti, Mo, Cr, továbbá P, Cu, Co, Pb, Zn, Ni, Ag, Mn, Se és néha ritka földfémek is.

NICOLINI a vanádium-dúsulásokat négy főtipusba foglalta össze:

1. Dúsulás bitumenes üledékekben.
2. Dúsulás trópusi körülmények között képződött üledékekben (pl. laterites agyagokban).

3. Dúsulás tengéri eredetü képződményekben.

4. Dúsulás magmás kőzetek Fe, Ti tartalmú ásványaiban.

A V gazdasági adatai

A vanádium legnagyobb felhasználója az acélipar. Világtermelésének 90 %-át különleges acélfajták előállításánál használják fel, mert a Cr után a V a legfontosabb acélnemesitő fém. A világtermelés kb. évi 4000 tonna (1958-as adat), ennek 3/4-ed részét az Egyesült Államok (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 kivül újabban a reaktortechnika is alkalmazza. Gyors neutronokkal szembeni kicsiny befogási keresztmetszete révén, gyors neutronokat termelő reaktorok konstrukciós anyagaként igen jól bevált. Termikus neutronok esetében azonban nem alkalmazható.

A kémiai ipar a vanádiumot katalizátorként használja fel.

N i k k e l

Felmerülhet a kérdés, hogy jogos-e a nikkelről a ritka elemek sorában megemlékezni? Mivel eleve úgy döntöttünk, hogy azokat az elemeket, melyek földkéregbeli gyakorisága kisebb 200 g/t-nál, ide soroljuk, a Ni is ebbe a csoportba tartozik. Megjegyezzük azonban, hogy telepei általában %-os nagyságrendben tartalmazzák, s csak újabban foglalkoznak ennél kisebb koncentrációjú Ni kinyerésének lehetőségével is.

A nikkel sziderofil elem, de kismértékben kalkofil jelleget is mutat. Különböző vegyértékű alakjai közül a kőzetekben leggyakrabban 2, ritkábban 3 vegyértékü alakban szerepel.

A nikkelre jellemző, hogy a magmás kristályosodás kezdő szakaszában válik ki, illetve dúsul. Az ultrabázisos kőzetek közül az olivines peridotitek tűnnek ki a legnagyobb Ni tartalommal. Az eddigi megfigyelések szerint az ultrabázisos kőzetek Ni tartalma több tényezőtől függ; ezek közt első a magmaolvadék kén tartalma. Ha ez kevés, akkor a Ni csaknem teljesen beépül az első kiválású szilikátásványok

rácsszerkezetébe. Jelentékenyebb kén tartalom esetén a nikkel szulfidos kötésben a magma-maradékba 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 Mg ⟶ Ni izomorf helyettesítés könnyen bekövetkezhet. Azokban az ultrabázitokban tehát, melyekben Mg tartalmú ásványok vannak, Ni dusulásra számíthatunk. L. R. WAGER és R. L. MITCHELL (1951) szerint az olivinben gazdag peridotitokban a Ni tartalom átlag 1900 ppm, míg a piroxéndús peridotitokban legfeljebb 350 ppm Ni tartalom található.

A szilikátos nikkeltelepek képződésének kiindulási anyagát tehát a Mg-dús olivines peridotitek és meta-peridotitek (szerpentinitek) szolgáltatják.

A Ni fontosabb ásványai

A két vegyértékű nikkel szulfidokat és arzenideket képez, mint pl. a pentlandit: $(Ni,Fe)_9S_8$; a nikkelin NiAs; a millerit γ -NiS; a gersdorffit: NiAsS, a rammelsbergit: $NiAs_2$; az ullmannit: NiSbS.

Az olivin tartalmú bázisos kőzetekből felszini körülmények között másodlagos hidroszilikátok képződnek, jelentékeny Ni tartalommal. Ilyen a garnierit: $(Ni,Mg)O.SiO_2.H_2O$, ez lényegében Ni tartalmú antigorit. Smaragdzöld, vagy kékeszöld szinű és a szerpentinitek repedéseit tölti ki. A pimelit: $(Ni,Mg)_3/(OH)_2 Si_4O_{10}/nH_2O$ 4--30 % Ni-t tartalmazó talkum. Az almazöld, szalonnás külsejű ásvány, levegőn megkeményedik és kifakul. A schuchardtit: $(Ni,Mg,Al)_6(OH)_8(Al,Si) Si_3O_{10}$, változó Ni tartalmu kloritféleség.

A Ni-- ritka esetekben -- háromértékű alakban is előfordul, igy például a heubachit-ban: $3(Co,Ni,Fe)_2O_3.4H_2O$ és a winklerit nevü: kobalt-nikkel hidroxidban.

A Ni jelentősebb előfordulásai

A nikkel telepeket három nagy csoportba sorolhatjuk:

1) Hidrotermális telértelepek (Co-Ni-Bi-Ag-U formáció.)
2) Ni tartalmu pirrhotin telepek. Utóbbiak norittal, gabbróval összefüggésben jelentkeznek. Ebbe a típusba tartozik a Sudburry (Kanada) körzetében is-

mert Ni előfordulás. Általában likvidmagmás eredetűnek tartják (bár újabban, a genetikát illetően, a vélemények megoszlanak).

3) Nikkel-hidroszilikát telepek. Olivin tartalmú ultrabázisos kőzetek bomlásából és felszini mállásából származtathatók. Jelentőségben ezek a telepek az uralkodóak, ezért behatóbban ezekkel foglalkozunk.

JUBELT (1956) a szilikátos nikkel telepeket -- földtani jellegeik alapján -- további altipusokra bontotta:

a) Szerpentinitek mállási zónájában kialakult telepek, melyeket az erózió megkimélt. Többnyire az idősebb mezozóikumba tartoznak; Ni mellett rendszerint Co-ot is tartalmaznak.

b) Szerpentinitek repedéseiben kialakult telepek. A feltételezések szerint ezek olyan régi mállási övezetek maradványai, melyek a szérpentin tömeg tektonikus zónái mentén fejlődtek ki. Az a) teleptipussal szemben utóbbit a lineáris kiterjedés jellemzi; kifejlődése sok esetben szerteágazó, kehelyszerű. Ebben a teleptipusban is gyakori a Co előfordulása.

c) A harmadik teleptipusba sorolhatók a szerpentinitek és a benyomuló magmatömeggel érintkező mészkő határán kialakult telepek. Létrejöttükben tektonikus hatások is közrejátszottak. E teleptipus Ni koncentrációja rendszerint nagyobb, mint az előzőké. Változatai közé tartoznak azok a telepek, ahol a szerpentinit nem mészkővel, hanem gránittal, palával, porfirittel, stb. érintkezik. A mellékkőzettől függően változik a telep kőzettani jellege.

A világ legismertebb nikkel telepei: Lokris (Görögország), Uj-Kaledónia (Ausztrália), Kuba (Antillák), Ural (Szovjetunió), Zabkowice (Lengyelország), Szász-«Graunulithegység» (NDK), Japán, Borneo, Celebesz, Brazilia, Kanada, stb.

Néhány telepet részletesebben ismertetünk, megadva teleptipusát is:

Lokris (Görögország) a nikkel-hidroszilikát telepek c) tipusába tartozik; szerpentines kőzet és mezozóos 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, ezenkivül sok vasat tartalmaz. Előnyösen hasznositják vasnikkel-króm ötvözetek előállításának nyersanyagaként, ilymódon a fémek teljes elkülönitése sem okoz problémát.

Uj-Kaledóniában van a világ egyik legjelentősebb nikkel telepe, mely a sziliká-

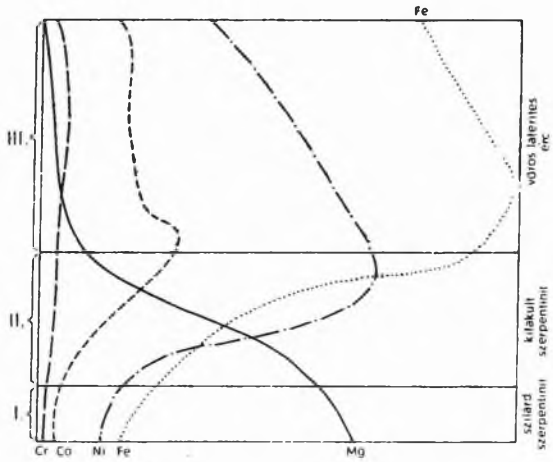
tos telepek a) tipusába tartozik. A kiindulási kőzet szerpentinitté alakult peridotit, melynek felszinén Ni tartalmú mállási zóna alakult ki. Kedvező éghajlati viszonyok mellett e réteg 5-10 m-re is vastagodhatott. Átlagos NiO tartalma 1--1,2 %, ezenkivül jelentős a kobalt és mintegy 30 %-os a Fe_2O_3 tartalma. A telepet nagy kiterjedése teszi jelentékennyé. Iparilag Ni és Co tartalmát egyaránt értékesitik. Közvetlenül a szerpentintest közelében nikkel-dús garnierit-fészkek is találhatók, továbbá a repedések mentén is kialakultak nikkel-dúsulások (b) tipus).

Zabkowice (Lengyelország) telepe szintén az a) tipusba sorolható. Az alapkőzet olivintartalmú szerpentinit, melynek elbontásához hidrotermás 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 vasérctelepek; még hatalmas kiaknázatlan készleteket tartanak nyilván. A szerpentinesedett 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 következő számszerű adatokkal jellemezhetjük:

Alkotórész (%)	Szerpentinit 9 m mélységből	Érc 5,5 m-ből	Érc 1,8 m-ből	Érc a felszinről
SiO_2	39,80	3,66	2,90	2,58
Al_2O_3	1,39	6,51	10,24	15,71
Fe_2O_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_2O	13,31	12,73	10,96	10,20

A kémiai változást az egyes mállási zónákon keresztül még szemléletesebben követhetjük de VLETTER (1955) grafikus ábrázolásában (15. ábra).



15. ábra.

A Cr, Ni, Co, Mg és Fe változása a szerpentinit mállási zónáiban DE VLETTER (1955) nyomán

A Szovjetunió területén a Déli- és a Középső-Uralban sok szilikátos nikkel telepet ismerünk. A szerpentinesedett ultrabázisos kőzetek észak-déli irányban hosszszan elnyúló sávját mindenütt kisérik a nikkelszilikátos mállási termékek. A telepek keletkezését a jura időszak trópusi klimaviszonyaival hozzák kapcsolatba. Ezek az előfordulások is a szilikátos nikkel telepek a) tipusába 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-«Granulithegység»-ben található nikkel telepek is ultrabázisos magmatitok trópusi éghajlaton végbemenő mállási folyamatának eredményei. Az előfordulás négy, szinre 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 szinű, nikkelszilikát tartalmú (klo-

ritos) kőzetmálladék (Ni tartalom 0,7--16 %);

3. a "szürke hegy" kifakult, bomlott szerpentin (Ni tartalma átlag 0,1--0,4 %);

4. gélszerű, kovasavdús kicsapódás, nikkelnyomokkal. (A Ni agyagásványokhoz kötve fordul elő.)

A telep átlagos nikkel koncentrációja 0,8--1,5 %. A klimatikus hatásra bekövetkező erős felszini málláson kívül metaszomatikus hatások is felismerhetők. Az előfordulás alkalmas a Ni gazdaságos kinyerésére.

Végezetül megemlékezünk az Ausztriában található szilikátos Ni-előfordulásokról, mert ezek közvetlen kapcsolatban állnak a nyugat-magyarországi szerpentines kőzetekkel.

R. M. MÜLLER (1950) hívta fel a figyelmet Burgenland és Karinthia szerpentines Ni tartalmú kőzeteire. Bár ezek átlagos Ni koncentrációja nem haladja meg a 0,21 %-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 Vashegy és a Kőszegi hegység szerpentines kőzetében is hasonló. BÓJTOSNÉ (1965) adatai alapján ezen a területen a Ni+Cr készlet 0,5 millió tonnára becsülhető.

A Ni dúsulások kutatásának módszerei

A nikkel telepek 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 szerpentintest körülhatárolását, elektromos ellenállás-méréssel a nikkel telep határainak megállapítását lehet elvégezni. A mágneses eljárások külön jelentőséget nyernek a Ni tartalmu pirrhotin-telepek felkutatásánál.

A geokémiai módszer alapja a vizsgált terület talajtakarójában Ni-Co-Cr anomália-udvarok kijelölése. A vizsgálatokat a helyi Clark-érték meghatározásával kell megkezdeni, mert szerpentines kőzetek körzetében e három elem koncentrációalapszintje is viszonylag magas anomáliának pedig csak az ettől eltérő koncentráció

udvarokat tekinthetjük. A tapasztalat szerint a talajmintákat célszerü 25--50 cm mélységből venni.

A szilikátos nikkel telepek 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 érctermelés megindulása után a Ni termelés 50 000 tonnára emelkedett.

Az első világháború után a termelésben átmeneti csökkenés következett be, de a nikkelacélok széleskörü 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 pedig már mintegy 220 000 tonnát termeltek. Az évi termelési többlet tehát ez idő alatt kb. 20 000 tonna. A nikkel kinyerése a szocialista országokban is növekszik. A Szovjetunió jelenleg kb. tizszeresét termeli az 1939. évi menynyiségnek.

A világtermelés a különböző országok között 1950--1956-ig a következőképpen oszlott meg (t-ban):

	1950	1953	1956
Kanada	112 000	130 000	162 000
Szovjetunió	22 000	39 000	53 000
Uj-Kaledónia	3 806	17 000	29 500
Kuba	---	12 500	14 500
USA	---	10	6 700
Dél-afrikai Unió	---	1 715	3 300
Világtermelés	∿ 140 000	∿ 202 000	∿ 269 000

A világ nikkel termelésének átlag 50 %-át fordítják nikkelacélok gyártására. Főfogyasztók a gépipar, az autóipar, a repülőgépipar és természetesen a hadiipar. További 30 %-ot köt le a vasmentes Ni-ötvözetek előállítása (pl. a kupronikkel, vagy a Cu-Zn-Ni ötvözetek).

A nikkel ötvözeteinek nagy előnye a korrózióállóság és a nagyfokú mechanikai szilárdság. Felhasználják a nikkelt fűtődrótok, ellenállás-huzalok előállítására, alkalmazzák invar- és elinvar-anyagok (hőkiterjedés-álló és hőrugalmasság-álló fémek) készítésére. Ujabban 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 nikkelérc telepek 30-40 év múlva már nem fogják fedezni a szükségletet, ezért sor kerül majd a kisebb koncentrációjú nikkeltelepek felhasználására is. Az újabban bevezetett eljárások lehetővé teszik 1 %-nál lényegesen kisebb Ni tartalmú szilikátos ércek kohósítását is.

1 tonna nikkel világpiaci ára 1700-2000 angol font (1956-os adat).

K o b a l t

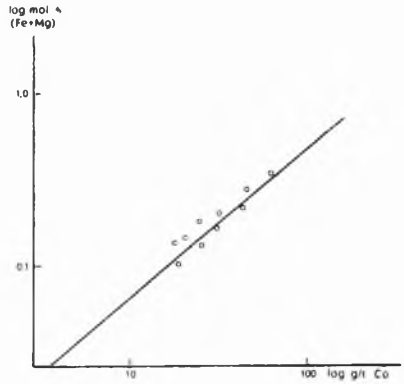
Annak ellenére, hogy a kobalt gyakorlatilag legjelentékenyebb előfordulásai hidrotermális szulfidos telepekhez kapcsolódnak, itt kell foglalkoznunk vele, mert kifejezetten «granitofob» jellege ide sorolja. A magmás kőzetekben V. A. UNSKOV és N. V. LODOCSNIKOV (1961) adatai szerint nyilvánvaló, hogy a Co a kőzetek kovasavtartalmával -- a Ni-hez hasonlóan -- fordított korrelációban van:

SiO_2 %	Co %	Ni %
40,0	0,016	0,16
40-47,5	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

M. H. CARR és K. K. TUREKIAN (1961) megadták az egyes kőzettipusok átlagos Co tartalmát, valamint a kobaltnak a vashoz és a magnéziumhoz való viszonyát:

Kőzettípus	Co (ppm)	Co/Fe $\cdot 10^4$	Co/Mg $\cdot 10^4$
bazaltok	48	6,0	12
granodioritok	7	0,6	7,0
gránitok	1	2,5	6,4
kristályos palák	40	5,3	9,3
agyagpalák	19	4,9	11
mészkövek	0,1	--	--
kvarcitok	0,3	--	--

A fenti adatok azt mutatják, hogy önmagában a Co-nak sem a vassal, sem a magnéziummal mutatkozó korrelációja nem jellemző. Nyilvánvaló azonban, hogy a szines 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 16. ábra tanúsága szerint a Co koncentráció logaritmusa és a Fe + Mg tartalom mol százalékának logaritmusa között lineáris összefüggés mutatkozik



16. ábra.

Összefüggés a kőzetek Co tartalma és Fe-Mg tartalma között CARR és TUREKIAN (1961) szerint

Ez a szoros korreláció olymódon 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 ionrácsu vegyületekben a Co főként két vegyértékű ion alakjában szerepel ionsugara: 0,72 Å. Ez számos fémion sugarának méretéhez áll közel:

$$Cu^{++} = 0{,}72\ Å;\ Fe^{++} = 0{,}74\ Å,\ Fe^{+++} = 0{,}64\ Å;$$

$$Mn^{++} = 0{,}80\ Å;\ Mg^{++} = 0{,}65\ Å;\ Ni^{++} = 0{,}69\ Å;$$
$$Zn^{++} = 0{,}74\ Å.$$

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 igy kevésbé tudjuk a helyettesitések lehetőségét előre megjósolni.

DEVORE (1955) szerint -- mint már más helyen emlitettük -- a nyomelemek beépülése a kristályosodó ásványokba a diadoch helyettesitésen kivül felületi adszorpció révén és a rács hibahelyeinek betöltése utján is elképzelhető. Szerinte a Co beépülésénél szintén figyelembe lehet venni ezeket a tényezőket.

Hasznositható kobalt-dúsulások eltérő 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 olivinekben és a piroxénekben található. Néhány kontaktmetamorf telepben a Co előfordulás a 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 arany tartalmú kvarcteléreiben 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 hasznositható kobalt-dúsulást. Az ultrabázisos kőzetek mállása, -- különösen trópusi körülmények között -- Fe, Mn, Ni, Co-ban gazdag üledéket eredményez. A mállási maradékban a felszinhez 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 figyelemreméltó és kinyerése is számitásba jöhet.

4. Szerves anyagok is dúsithatják a kobaltot. Néhány kőszén hamujának Co tartalma a földkéregbeli átlagérték négyszeresét is eléri.

A Co fontosabb ásványai

Gyakorlati szempontból a Co ásványait három főcsoportba sorolhatjuk: szulfidok, arzenidek és oxidok.

A szulfidokban a Co gyakran más fémekkel együtt fordul elő. A carrolit: $CuCo_2S_4$ Észak-Rodézia Co tartalmú telepeinek egyik fontos ásványa. A linneit: Co_3S_4 (kobaltszulfid) a Mississippi völgyének Pb-Zn telepeiben fordul elő.

Az arzenidek közül három ásványt említhetünk, melyeket Kanadában, az USA-ban és Marokkóban Co-ércként kinyernek: a safflorit: $CoAs_2$, a skutterudit: $CoAs_2$ és a kobaltin: CoAsS (kobaltszulfoarzenid).

Oxidos Co-ásványok, beleértve az aszbolánt (Co tartalmu pszilomelán) Uj-Kaledóniában találhatók laterites nikkel telepekben. A heterogenit (kobalto-kobalti-hidroxid) a Kongói telep fő ásványa. Kisebb jelentőségű ásvány az eritrin: $Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$ és a kobalt karbonátja, a szferokobaltit: $CoCO_3$.

A Co fontosabb előfordulásai

A kobalt telepek első csoportját a szegregációs, vagy impregnációs telepek réz-, ill. vasszulfidjaiban kis mennyiségben található Co-szulfidok (linneit) és Co-arzenidek képezik. Ilyen tipusú 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, Sudburryvel ellentétben, ahol a Ni a gyakoribb).

A kobalt tartalmú telepek második csoportját a mezo- és epitermális Co-Ni-arzenidek adják. Gyakori kisérő ebben a teleptipusban az uránszurokérc, továbbá a Bi- és Ag-ásványok, illetve nyomelemek. A telérkitöltés gyakran karbonátos. A Co tartalmú ásványok rendszerint komplexek és a skutterudit, a safflorit vagy a kobaltin csoportba tartoznak. Az ásványokban a Co egy részét Ni helyettesitheti, igy a safflorit összetételét általánosabban a $(Co,Ni)As_3$ képlet fejezi ki. A telep felszinén rendszerint rózsaszinü kobaltarzeniát (eritrin) jelentkezik.

E teleptipusoknak, -- bár jelentékeny mennyiségü Co-t és Ni-t tartalmaznak -- kinyerése általában költséges és nehéz. Az Ontarioban található arzenides telepek Co tartalma 8--12 % közötti, 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 eredetüek, fő ásványuk az aszbolán. A fekete szinü, Mn-tartalmú oxidos ásvány kobalt tartalma 4--10 % között ingadozik.

A világ kobalttermelésének döntő részét Katanga, Kanada, Észak-Rodézia és Marokkó szolgáltatja. E telepeket az alábbiakban röviden jellemezzük:

Az emlitett katangai telepből elsősorban a rezet nyerik ki, de emellett jelentős kobalt tartalma a világ legfontosabb kobalt-forrásává teszi. A katangai telep szulfidos tipusu, a Co-t linneit alakban tartalmazza, de gyakran található benne carrolit is (a linneit réztartalmú változata). Kobalt-kinyerés szempontjából a területnek nagy előnye, hogy jól kifejlett oxidációs zónájában jelentős másodlagos Co-dúsulás is található. Itt az aszbolánhoz 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 hasznositják, átlagos Co tartalma 0,15--0,25 %.

Marokkóban a kobalttartalmú, kalcitos, vagy dolomitos anyagú telérek szerpentinit és mellékkőzetének kontakt zónájában fejlődtek ki. Fontosabb ásványok: skutterudit, safflorit, löllingit, arzenopirit és nikkelin. Az előfordulás rendszerint uránt és kevés termésaranyat is tartalmaz. Oxidáció révén a felszinen eritrin és más kobaltarzeniátok is képződtek.

Kanada telepeit már 1903-ban megismerték és az Ontario állambeli előfordulások -- különösen a kezdeti időkben -- igen gazdagnak bizonyultak. A kobalt itt (nikkellel együtt) arzenidek alakjában fordul elő; gyakori a termésezüst és -platina, az argentit, pirargirit stb.

A felsoroltakon kivül 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 Érchegység ezüst tartalmú kobaltarzenidjeinek kitermelése. 1880 óta -- kb. 1905-ig -- Uj-Kaledónia laterites üledékeinek aszbolán tartalma volt a legfontosabb kobalt-forrás. Később Kanada, majd 1924 után Katanga lett a világ fő kobalt-termelője.

• A kobalt világtermelésének fejlődését 1950. és 1956. között a következő adatok mutatják:

Ország	Termelés to-ban		
	1950	1953	1956
Katanga	5150	8316	9089
Kanada	265	727	1595
Észak-Rodézia	667	855	1029
Marokkó	422	602	644
USA	367	398	1152
Összesen (kapitalista országok):	6878	11501	14401

A Szovjetunióban a kobaltot szulfidos Cu-Ni ércekből, illetve rézz- és vasércekből nyerik ki. Termelnek azonban Co-ot Ni-szilikátos telepekből, valamint Co tartalmú üledékes mangántelepekből is.

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 kerámiai iparnak is. Különleges felhasználási területe a speciális mágnesacélok előállítása, utóbbiak 30--40 % Co-ot is tartalmaznak. Gyorsvágó acélok előállításához 4--12 % Co tartalmu ötvözeteket alkalmaznak.

A legutóbbi években ujabb alkalmazási területe fejlődött ki az atomtechnikában. A természetben előforduló Co^{59} izotóp nagy hatáskeresztmetszete termikus neutronokra ui. lehetővé teszi, hogy belőle reaktorban nagy aktivitásu Co^{60} izotópot állítsanak elő. A radiokobalt biológiai, gyógyászati és kisérleti célú alkalmazása ma már széles körben elterjedt (kobaltágyú). A Co^{60} intenziv sugárzását még a korszerű mezőgazdaságban is alkalmazzák, (pl. megakadályozható vele a tárolt burgonya csirázása, elpusztitja a gabona kártevőit), hosszu felezési ideje (kb. 5 év) és kemény γ sugárzása miatt azonban alkalmazásánál fokozott óvatosságra van szükség.

P l a t i n a f é m e k

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 vasmeteoritekben jelentősen dúsulnak. Az uralkodó sziderofil jelleg mellett a Pd-nak, -- kisebb mértékben a Ru-, Os- és Pt-nak is -- gyenge kalkofil jellege van.

A platina fémek a természetben főként termés állapotban találhatók, rendszerint egymással változó arányban ötvöződve. Szennyezésképpen ezek a platinafém-ötvözetek más fémet is tartalmazhatnak, pl. ezüstöt, aranyat, rezet, vasat, nikkelt krómot, stb.

Szórványosan néhány platinafém tartalmú ásvány is előfordul a természetben: sperrilit: $PtAs_2$, niggliit: $PtTe_3$, cooperit: PtS, braggit: (Pt, Pd, Ni)S, laurit: RuS_2

A platinafémek a magma kristályosodásának korai szakaszában jellennek 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 tipusa az ultrabázisos kőzetek elkülönülő oxidos ásványaihoz kapcsolódik. A platinafémek itt főként a vasat és a krómot követik. A termésplatina gyakran, de nem általánosan társul krómittal. Ezekben a teleptipusokban a platina termésállapotban fordul elő, a peridotitok, szerpentinitek, piroxenitek zárványaiként. E zárványok a kőzet mállásakor felszabadulnak és az alluviális üledékekben platinaszemcsék alakjában jelentkezhetnek. Az Ural hegység platina telepei ebbe a teleptipusba tartoznak. Tasmania szerpentinitjében -- a többi platinafémtől elkülönülten -- termés Ir-ot, illetve osmiridiumot (Ir-Os ötvözet) is találtak.

A második teleptipus Pt-telepei szegregációs szulfidokhoz kapcsolódnak, ilyen pl. Sudburry és Bushveld telepe. A szulfidokban a Pt-fémek vagy szórt alakban, vagy az ásványok kristályrácsának zárványaiként fordulnak elő. Leginkább pentlanditban, pirrhotinban található Pt-zárvány, kalkopiritben sokkal ritkább. A platina

mellett ebben a teleptipusban a palládium is fontos szerepet játszik.

A szegregációs szulfidos telepek azon részeiben, ahol pneumatolitos és korai hidrotermás jellegek is előtűnnek, önálló platinaásványok is előfordulhatnak. A termésplatina mellett ilyenkor sperrilit, cooperit, laurit is található. A telepek felszini mállási zónájában 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, igy a katangai Shinkolobwe egyes teléreiben 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 masszivumot tártak fel. A platina-koncentráció meglehetősen szabálytalanul változó, középértéke alig éri el az 1 g/tonnát. A platinafémek leggyakrabban a krómitot kisérik, bár krómitban szegényebb kőzettipusokban is előfordulhatnak, A piroxenitben található platina rendszerint magnetithez kapcsolódik.

A klasszikus Ural hegységi platina előfordulás Nyizsnyij-Tagilszk mintegy 5 x 10 km kiterjedésű dunitmasszivumához kapcsolódik. A platina itt krómithoz, 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 platina tartalmú kőzetek hasznositása is.

Kolumbia telepeiben találták meg első izben a platinát, 1835-ben. Alluviális telepekből, torlatokból nyerték ki, termésarannyal együtt. A terület hasznositására időről időre visszatérnek.

A kanadai (Sudburry, Ontario) telepekről már a nikkel-, illetve a kobalttelepek ismertetésénél megemlékeztünk. E telepekből melléktermékként nyerik ki a platinafémeket.

A platinafémek gazdasági adatai

A Minerals Yearbook adatai alapján megállapitható, hogy a világ platinatermelése növekedő irányzatú. 1950.--1956. között a világtermelés megoszlása a fontosabb termelő országok között a következőképpen alakult (Pt kg-ban):

Platina	1950	1953	1956
Kanada	3875	4278	4708
Szovjetunió	3110	3110	7776
Kolumbia	823	908	815
USA	1177	811	663
Pt-fémek összesen:	18298	23793	34326

A platinának és a platinacsoport tagjainak számos fontos alkalmazási területe van. A kémiai ipar katalizátorként használja a Pt-fémeket. Elektromos és elektronikus készülékekben pl. kontaktusok anyagaként alkalmazzák, röntgenkészülékekben katód-anyagként. Magas hőmérsékletek méréséné termoelemként használhatók. Laboratóriumokban, vagy kémiai üzemek felszerelési tárgyainak előállítására -- nagy korrózióállóképessége miatt -- kiválóan alkalmas. Megemlithető még az ékszeriparban, a fogászatban és az orvosi műszeriparban való alkalmazása.

Világpiaci átlagára 100 dollár kilogrammonként (1956).

Előállitása kifizetődő, ha alluviális telepekben dúsul, vagy ha más fémek gyártásának melléktermékeként nyerhető ki. Szulfidos réz- és nikkel ércek 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 dúsitmányában a platinafémek átlagos aránya a következő: 20--25 % vas és réz tartalom mellett 70--80 % Pt, 3--4 % Ir, 0,3 % Pd, 1 % Os és 0,5 % Rh.

2. AZ ÜLEDÉKES FÁZISBAN DUSULÓ RITKA ELEMEK

Tudvalevő, hogy a hasznositásra kerülő érctelepeknek csaknem fele üledékes kőzetekhez kapcsolódik. Még fokozottabban áll ez az iparilag hasznositható ritkaelem dúsulásokra. Az üledékes ciklusban ugyanis a ritka elemek dúsulását előidéző változatos tényezők hatása előtérbe kerül, sok esetben ezek a hatások összetevődnek és a dúsulás mértékét jelentősen megnövelik.

Az üledékes ritka elem dúsulások áttekintésének megkönnyitésére legcélszerűbb, ha ismét a dúsitó tényezők alapján rendezzük az elmondandókat. Különválasztjuk azokat a képződményeket, illetve képződménytipusokat melyeknél egyik, vagy másik tényező uralkodó szerephez jut és ezek ritka elem dúsulásaival foglalkozunk.

a) Mechanikai tényezők hatására keletkezett ritka elem dúsulások

A földfelszinre került magmás kőzetek lepusztulásakor, exogén körülmények hatására bekövetkezett málláskor a kőzetek ásványai felszabadulnak, a viz, szél, jég mechanikai munkája révén elszállitódhatnak, majd más helyen ismét lerakódnak, igy feldúsulva esetleg másodlagos telepet alkotnak.

Az exogén körülmények között kialakult másodlagos telepek három főtipusát különböztethetjük meg: eluviális, diluviális és alluviális telepek.

A továbbiakban főként a nehézásvány-együttesekből álló alluviális, és a torlatos telepekkel, azok kialakulásával foglalkozunk. A közvetlen lehordási területeken, felszini mállási övezetekben kialakult dúsulások rendszerint oly szoros kapcsolatban állnak a primér magmás előfordulással, hogy felkutatásuk az elsődleges telep kutatásával összefüggésben történhet.

A torlatos telepek rezisztitekből állnak, azaz a kőzetek mállása során visszamaradó, kémiailag el 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 szállitó erőkkel szemben tanusitott ellenállásuk. A szél, a folyóviz és a tengerviz hullámzása e két tényező függvényében osztályozza e rezisz-

titeket és az egyes, hasonló sajátságú nehézásványokat elkülönitve halmozza fel. Ilymódon keletkeznek a monacitos homoktorlatok, az ilmenit-, cirkon-, magnetit-, kassziterit- stb. telepek.

A nehézásvány-torlatok kialakulásának körülményeivel, képződésük mechanizmusával több szerző behatóan foglalkozott, eredményeik a torlatos telepek felkutatásánál segitséget nyújthatnak.

W. v. ENGELHARDT (1939, 1940) fizikai alapon követi a kvarcszemcsék és nehéz-ásványszemcsék szétkülönülésének folyamatát a viz áramlásának, hullámzásának, 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 nehézásvány-szemcséket a partvonal felé tereli, a szél munkája nyomán viszont a dünék területén találhatók dúsulások. Gyakran a két hatás együttesen is működik és a vizhullám által a partvonalra gyűjtött ásványokat a viz visszahuzódása után a szél tovább osztályozhatja.

ENGELHARDT elméleti alapon és kisérleti úton is arra a megállapitásra jutott, hogy a viz által és a szél által osztályozott torlatok viszonylagos szemcseméret e különböző.

Az ásványszemcsék nagyobb távolságra való elszállitásakor a hullámverés és a szél munkája háromféle módon fejtheti ki hatását: lebegtetéssel, görgetéssel és a kettő együttes hatásának eredményeként jelentkező szakaszos, ugráltató mozgatással.

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) számszerüen a STOKES - féle törvény szabja meg:

$$v_r = \frac{2\, r^2\, (d - D)\, g}{9\, \eta}$$

ahol:

v_r = egy r sugarú, közelitőleg 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 arányát a fenti képletből tehát a következőképpen számithatjuk ki:

$$r_1 : r_2 = \sqrt{\frac{d_2 - D}{d_1 - D}}$$

Az egyenlet alapján kiszámitható, hogy az egyes ásványszemcsék milyen méret esetén ülepednek azonos sebességgel vizben, vagy más lebegtető közegben A STOKES-féle formula azonban csak a kis szemcseméretű tartományra érvényes, nagyobb szemcseméretek esetén STOKES képletének OSEEN által módositott alakját kell alkalmazni.

A részecskék görgető mozgatása során az egyes szemcsék a görgetéssel szemben tanúsitott ellenállásuk szerint osztályozódnak. Itt is célszerű kiszámitani azokat a szemcseméreteket, melyek mellett a különböző fajsúlyú ásványszemcsék elmozdulási ellenállása azonos.

A görgetést előidéző áramlási erőt (S) első közelitésben igy irhatjuk fel:

$$S = C \cdot \frac{D\, c^2\, r^2\, \pi}{2}$$

ahol:

D = a közeg fajsúlya
c = az áramlási sebesség
r = a szemcse sugara
C = konstans

A képlet a valóságos folyamatot csak megközeliti, de pontosan nem irja le, mert nem veszi figyelembe sem a görgetési felület minőségét, sem annak hajlásszögét. E tényezők azonban adott esetben szintén befolyásolják az ásványegyüttes mozgatását.

Adott c áramlási sebesség esetén a különböző ásványfajták csak meghatározott -- és az illető ásványfajtára jellemző -- szemcseméretnél kisebb részecske átmérő esetén tudnak gördülni. Két, tetszés szerinti ásványfajta esetén ezek szemcsemérete és fajsúlya a következő módon függ össze:

$$r_1 : r_2 = \frac{d_2 - D}{d_1 - D};$$

tehát hasonló képlethez jutottunk, mint az ülepedési sebesség esetén, bár itt nem négyzetes, hanem egyenes összefüggés adódott.

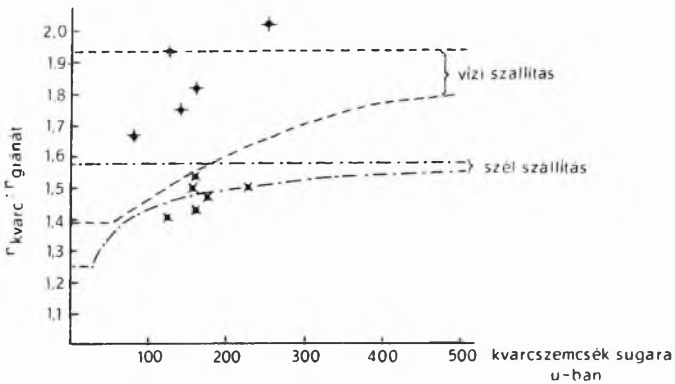
Az előbbiek alapján megállapitható, hogy lebegtetve és görgetve más-más fajsúlyú és méretü ásványszemcse-együttesek szállitódnak. A kétféle anyagmozgató hatás együttes fellépése -- a részecskék ugráltatva szállitása -- esetén az előbbi két érték közé eső méretü részecskék szállitódnak.

A felirt összefüggésekből az is nyilvánvaló, hogy a szállitott részecskék méretaránya függ a szállitó közeg (viz, levegő) fajsúlyától is, tehát a kétféle közeg szállitó- és osztályozó tevékenysége más ásványegütteseket hozhat létre.

A 17. ábrán -- ENGELHARDT nyomán -- a szállitott kvarc és gránátszemcsék átmérőjének arányát tüntettük fel hullámverés és szél által történő osztályozás esetén, a maximális kvarcszemcseméret függvényében. A szaggatott vonalak az elméleti úton számitott átmérő-arányokat tüntetik fel; a vizszintesek a gördülő mozgatásnak felelnek meg (lineáris összefüggés), az iv alakú görbék a lebegő szállitást jelzik (négyzetes összefüggés). A kisérleti mérések során nyert pontok vizi szállitás esetén a két elméleti görbe között foglalnak helyet (az ugráltatva szállitás miatt), a szél által történt szállitásnál viszont a lebegtetve szállitás görbéjéhez esnek közelebb. Az álló kereszttel jelölt pontok vizi szállitást, a dőlt kereszttel jelöltek szél utján való szállitást jelentenek.

17. ábra.

Kvarc- és gránátszemcsék sugarainak aránya a kvarcszemcsék sugarainak függvényében ENGELHARDT (1940) szerint



Kvarc és magnetit esetében a számitott és mért értékek kevésbé jól egyeztek meg.

Az ENGELHARDT-féle megfontolások üledékföldtani következménye az, hogy egy homokos üledék szemcseeloszlásából az osztályozottságára és a szállitó közeg-

re lehet következtetni.

További következménye az emlitett okfejtéseknek a nehézásvány-torlatok keletkezési lehetőségeinek tisztázása, ami a torlatos telepek felkutatására nyújthat támpontot. A tenger partvonala mentén összegyűlő nehézásvány-torlatok a vizhullámzás ritmikus mozgásának eredményeként keletkeznek. A hullám kifutásakor a részecskék lebegtető szállitása, visszahúzódásakor ezek görgető szállitása lép előtérbe. A kétféle szállitás hatása -- az előbbiek szerint -- eltérő, mivel görgetéskor a nehézásvány szemcsék ellenállása a mozgatással szemben nagyobb, mint a vele egyformán ülepedő kvarcszemcséké. Ebből következik, hogy a hullámverés által a partszegélyre sodort nehézásványok nagyrésze -- a görgető mozgásnak ellenállva -- a hullám visszahúzódása után a partszegélyen gyűlik össze. Hasonló folyamat játszódik le a folyodelták területén is.

Az ENGELHARDT-féle elmélet csak a partvonalak mentén képződő nehézásvány-torlatokra vonatkoztatható. Az általa kialakitott képet más kutatók tovább fejlesztették, majd G. LUDWIG és K. VOLBRECHT (1957) általánositható következtetéseket vontak le, s a torlatos telepek képződési körülményeinek ismeretében irányelvet adtak ezek keresésére.

Torlatos telepek nagy valószinűséggel elsősorban a partszegélyen, partvonalak közelében, elhagyott folyómedrek terraszain várhatók. Kedvezően befolyásolják a nehézásvány-torlatok keletkezését az öblök, zátonyok, szigetek és a kiszögellésekkel zavart, erősen tagolt partszakaszok. A megismert összefüggések általánositásával az üledékes torlatos tipusu 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 valószinűsitéséhez és megkereséséhez.

Ritka földfém kinyerés szempontjából és tóriumforrásként a monacitos torlatok, cirkónium dúsulás szempontjából a cirkontartalmú homokok a legfontosabbak. A leghiresebb monacit előfordulások az Egyesült Államokban, Braziliában és Indiában (Travancore) vannak. (A ritka földfémekre, a tóriumra, a cirkonra és a torlatos telepekben előforduló egyéb ritka elemekre vonatkozó gazdasági adatokat az illető elem magmás előfordulásainak ismertetésénél már emlitettük.)

b) A ritka elem dúsulások kémiai és kolloidkémiai tényezői

Az üledékes fázisok közül a kémiai és kolloidkémiai tényezők nyomelemdúsító hatása főként a hidrolititekben, az oxidit- és reducit-fázisban, 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 ritka elem dúsulások zöme azonban az említett üledéktipusokban kémiai --kolloidkémiai tényezők hatásaként áll elő. Azokat az üledékeket, melyek az itt felsorolt fázisok valamelyikébe tartoznak, de számottevő mennyiségü szerves anyagot is tartalmaznak, a szerves dúsító tényezők csoportjánál tárgyaljuk.

A felszini mállás, az üledékszállitás és -lerakódás geokémiáját SZÁDECZKY-KARDOSS E. (1954) a nyomelemdúsulások kémiai tényezőinek (ionpotenciál, pH, Eh) függvényében vizsgálja (pp, 553-578). Megállapitásait alapul véve a ritka elemek gyakorlati szempontból is számba jöhető dúsulásait az agyagos kőzetekben, az oxidos üledékekben, a karbonátos üledékekben és az evaporitokban kereshetjük.

Ritka elem dúsulás agyagos üledékekben

Az agyagos üledékben a földkéregbeli (magmás) átlagértékükhöz képest egyes ritka elemek jelentősen dúsulnak.

A 10. sz. táblázatban TUREKIAN--WEDEPOHL és VINOGRADOV gyakorisági adatai alapján összefoglaltuk azokat a ritka elemeket, melyek dúsulása az agyagos kőzetekben számottevő. Különválasztottuk a biztosan tengeri és a nem tengeri eredetű agyagokra vonatkozó adatokat, mert sok ritka elem e kétféle környezetben másként dúsul.

10 sz. táblázat

Agyagos kőzetek ritka elem dúsulásai (g/t)

Elem	Magmás átlag (Vinogradov)	Tengeri agyagok (Turekian, Wedepohl)	Dúsulási tényező	Agyagos kőzetek (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

Mint látható, a táblázatban szereplő ritka elemek 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 ritka elemeknek az üledékes kőzetekben való átlageloszt-

lása 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 ritka elemek dúsulási módját és körülményeit az agyagásványokban és egyéb hidrolititekben.

L i t i u m

A Li-ban gazdag biotitok mállásakor a litium a képződő agyagásványokba lép. Az egy vegyértékű és kis méretű Li iont az agyagásványok nem adszorpciós folyamattal kötik meg, hanem kristályrácsukba építik be. A litium 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 $Al^{3+} \longrightarrow Mg^{2+}$ helyettesítések jönnek létre, ami lehetővé teszi a Li számára a beépülést. Ideális esetben minden jelenlévő Mg ion egy Li ion belépését tenné lehetővé, ekkor a Mg/Li százalékos aránya 3,5 lenne. Néhány kaolinitben e két elem aránya valóban megközeliti ezt az értéket.

A tapasztalatok szerint a legjelentékenyebb Li tartalom a laterites képződmények agyagásványaiban mutatkozik. S. GOLDICH és H. R. BERGQUIST (1957) szerint a laterites üledékekben szoros korreláció van a Li tartalom és az agyagásvány tartalom között.

A montmorillonitok általában kevesebb litiumot tartalmaznak, mint a kaolinitek, a montmorillonitok jelentős Mg-tartalmú változatában, a hektoritban azonban szintén dúsul a Li. Kanadában pl. a hektoritból való litium-kinyerés is szóba jöhet.

Gazdasági szempontból a Li agyagos üledékekben való előfordulása a magmás telepekhez viszonyitva 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 valószinűnek látszik, hogy a B az agyagásvány rácsába lépve a szilicium-tetraéderekben a Si-ot helyettesitheti, bár az is feltételezhető, hogy a csillámszerkezetben a tetraéder-pozicióban lévő Al-ot is helyettesitheti. HARDER elképzelése szerint tehát az agyagásványok bór felvétele nem adszorpciós jelenség, hanem ioncsere folyamat, mely a tengervizben lévő B ionok és az agyagásvány kationjai között megy végbe.

Gyakorlati szempontból az agyagásványok bór tartalma az evaporitokéhoz képest jelentéktelen.

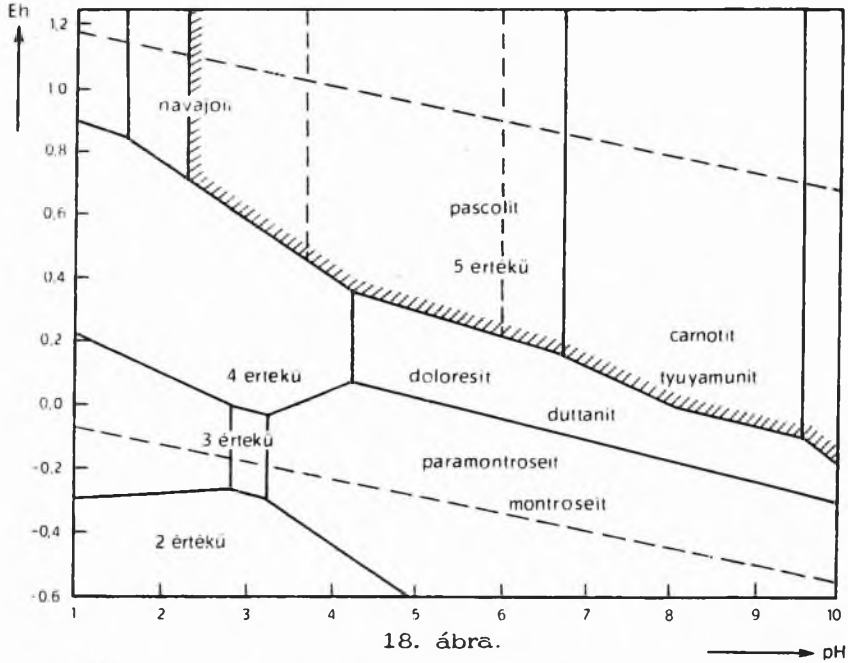
V a n á d i u m

A vanádium dúsulása az agyagos kőzetekben három tényezőre vezethető vissza: 1. a kőzetalkotó ásványok felszini 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 felszini körülmények között a redox potenciál- és a pH változásának hatására H. T. EVANS és R. M. GARRELS (1958) tanulmányozta behatóan. Egyensúlyi diagramokon ábrázolták a különböző vanádiumvegyületek és -ásványok stabilitási tartományait vizes közegben, 25 C^{o}-on a pH és Eh függvényében. E diagramok segitségével jellemezhetjük a V-ásványok málláskor tanúsitott viselkedését. A diagramok szerkesztéséhez R. M. GARRELS (1953) által régebben megállapitott összefüggések adták a kiindulást. A Coloradó-plató érceiben lévő vanádium- és uránvegyületekre vonatkozó adatok alapján sikerült összefüggést kimutatni a vanádiumoxidok termodinamikai stabilitása és az urániumoxid rendszerek termodinamikai viszonyai között.

A 18. ábrán mutatjuk be EVANS és GARRELS egyensúlyi görbéit. A különböző vegyértékű vanádium ionok stabilitási tartományain kivül az illető pH-Eh tartományban stabilis vanádiumásványok is szerepelnek az ábrán. Ennek alapján adott képződési körülmények esetére megadhatjuk a V-ásványok előfordulásának lehetőségeit.



18. ábra.

A különböző vegyértékü V-ionok és a V-ásványok stabilitási tartományai EVANS és GARRELS (1958) szerint

A szerzők megállapitása szerint a hőmérséklet változása nem befolyásolja lényegesen a stabilitási tartományok határait.

A lateritekben és bauxitokban a V dúsulása a vassal párhuzamosan történik. Valószinűnek 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, ebből való kinyerése megoldott kérdés.

K r ó m

A Cr viselkedését a kőzetek mállási folyamatai során újabban F. FRÖHLICH (1960) vizsgálta. A Cr üledékes dúsulásának tényezőit keresve a következőket állapitotta 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 emlit 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 ppm), a kaolinitek króm tartalma ennél már lényegesen több (genetikájuktól függően 14-100 ppm között változik). Legnagyobb az illitek Cr tartalma, ez gyakran eléri a 260 ppm-t is.

3. Üledékes vasércekben is dúsul a króm.

A króm dúsulásának módjai az emlitett három üledéktipusban valószinűleg különbözők. A bauxitosodásnál a Cr a kiindulási kőzethez képest azért dúsulhat, mert kicsiny a mozgékonysága. Az agyagos kőzetekbe a Cr-ot a csillámok, a hidrocsillámok, az illitek és a kloritok szállitják. Az üledékes vasércekbe a vassal együtt kolloidális állapotban történő szállitás révén kerül.

Különösebb gyakorlati jelentősége a króm agyagos kőzetekben való dúsulásának csak akkor van, ha azok Cr-dús bázisos kőzetekkel, vagy krómérc telepek anyakőzeteivel állnak kapcsolatban.

N i k k e l

Az olivin tartalmú ultrabázisos kőzetek felszini mállásából származó nikkelhidroszilikátos telepekről már a nikkel dúsulások részletesebb tárgyalása során megemlékeztünk. Ezekben a nikkel önálló ásványokként (pl. garnierit, schuchardtit) fordul

elő. A pimelit pedig olyan Mg tartalmú agyagásványnak tekinthető, melyben nagymértékű Mg ⟶ Ni helyettesités van. A dúsulás mértéke a klimaviszonyokkal összefügg.

Mélytengeri üledékek agyagfrakciójában is gyakori a Ni-dúsulás. Ezeknek az előfordulásoknak azonban nincs gyakorlati jelentősége.

Kobalt

Alluviális telepekben -- szerpentines kőzetek mállási termékeként -- jelentős Co-dúsulások fordulhatnak elő. Különösen trópusi környezetben, laterites mállás esetén található számottevő Co tartalom. A Co a Mn-mal társulva rendszerint az alluviális telep felszinközeli rétegeiben található, a nikkelszilikátok ellenben a mélyebb szintekben dúsulnak.

Gallium

A Ga az üledékes fázisban főként az Al-ot helyettesiti. Bár dúsulási tényezője az agyagokban nem jelentős, a bauxitokban való előfordulása azonban gyakorlati szempontból mégis fontos, mert a bauxit feldolgozásakor a sűrűlúgban felgyülemlő Ga kinyerése kifizetődő. Hazai bauxitjainkban átlagosan 0,003 % Ga-ot találhatunk, ez a BAYER-féle feltárással nyert sűrűlúgban 200 mg/liter koncentrációra dúsul. A kinyerés technológiája megoldott.

Mivel a Ga a bauxitokban inkább dúsul, mint más agyagos üledékben, keresték ennek magyarázatát. Valószinűnek látszik, hogy a különbség oka a képződési körülményekben (pH viszonyok) keresendő.

Az agyagok közül gyakoribb az édesvizi, mint a tengeri agyagokban, ezért agyagok esetében fáciesjelzőként is használják.

Szelén

A Se nagyfokú dúsulását a hidrolititekben a következőképpen magyarázzák: exogén körülmények között, erősen oxidálóképes közegben a szelenidekből szele-

nitek és szelenátok képződnek. Ezek vizes oldatából vashidroxidokkal oldhatatlan komplex-szelenitek és szelenátok képződnek (pl. $Fe_2(OH)_4SeO_3$ összetételu komplex), ilyen módon a szelén feldúsul. Kedvező pH és Eh körülmények mellett gyakorlati szempontból is jelentős mennyiséget érhet el a vasas üledékek szelén tartalma.

M o l i b d é n

A Mo egyes bauxittipusokban és agyagos üledékekben is dúsul, utóbbiakban különösen akkor, ha azok szerves anyagot és piritet is tartalmaznak. Ezekben az üledékekben a Mo a szervesanyag és a pirit mennyiségén kivül 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 nyomelemkoncentrációit illetően nem szabad általánositani, mert az üledék származási helye, képződésének körülményei igen erősen befolyásolják a nyomelem tartalmat.

Azokkal az elemekkel, melyeket gyakori telepszerű előfordulásuk miatt és egyéb megfontolások alapján a magmás előfordulásoknál sem tárgyaltunk, itt sem foglalkozunk. Nem ismertetjük tehát a Zn, Cu, As, Sb, Hg, Pb dúsulását az agyagos kőzetekben. Az érctelepek mállási övezetében azonban ezek dúsulása is természetesen minden esetben megvizsgálandó.

Noha az agyagos kőzetekben dúsuló nyomelemek felsorolásánál már többször említettük a bauxitok jelentősebb nyomelemeit, gazdasági szempontból is fontos jellegzetes ritka elemdúsulásaik miatt azonban a bauxitokkal külön is foglalkozunk

A bauxit és mangánérc ritka elemei

A bauxitot -- erős oxidáltsága miatt -- a mangánoxidos üledékekkel együtt az oxiditek közé soroljuk. A bauxitok fontosabb ritka elemei különböző módon dúsulnak. Részint ionhelyettesitésekkel az ásványok rácsába épülnek, részint a vashidroxidokkal együtt leválva dúsulnak, esetleg az agyagfrakcióban adszorpcióval kötődnek meg, illetve törmelékes nyomásványokkal jutnak a bauxitos kőzetekbe. A bauxit képződési körülményei, tipusa, származása szerint a dúsulási tényezők egyike, vagy másika jobban érvényesülhet, ezért a különböző tipusú bauxitok ritka elemkoncentrációi 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 arkanzaszi bauxit ritka elem társaságát vizsgálták. A bauxit és a vele genetikai összefüggésben lévő nefelinszienit ritka elem koncentrációit hasonlitották össze. Eredményeiket diagramon ábrázolták (I. 19. sz. ábra), melynek egyik tengelyén az egyes ritka elemek ionpotenciálját, a másik tengelyen pedig ugyanezen elemeknek a bauxitban és az anyakőzetben megállapitott koncentráció arányait tüntették fel. A már emlitett elemeken kivül az arkanzaszi bauxitban a Nb is olyan jelentős mértékben dúsul, hogy gazdaságos kinyerése is szóba jöhet.

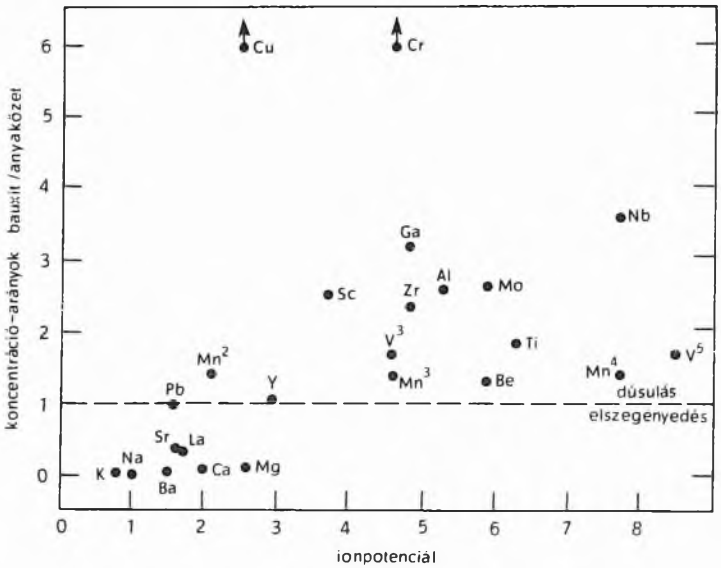
A szerzők az elemdúsulás kémiai tényezői közül az ionpotenciált tartották döntőnek. A diagram alapján is igazoltnak látták, hogy a 3-nál nagyobb ionpotenciálú ritka elemek dúsulási tényezője kivétel nélkül nagyobb, mint 1.

A dúsulás azonban nem minden esetben magyarázható csupán az ionpotenciál szerepével. A Be-ról tudjuk, hogy exogén körülmények között az Al-ot követi, beépülése az Al-hidroxidokba indokolt. A Cr és V a már előbb emiitett módon a vasat követi.

A mangánoxidos üledékek nyomelemei közül gyakorlati szempontból a Co dúsulását kell megemlitenünk. A Mn és a Co -- mállási folyamatok alatti -- szoros asszociációjára már rámutattunk. Szerpentines kőzetek mállási zónájában sokszor fordul elő nagy Co tartalmú aszbolán. Uj-Kaledóniában és Ausztráliában aszbolános

agyagos üledékekből jelentős kobalt-mennyiségeket nyertek ki. Laterites telepekben is gyakran számottevő Co tartalmat tartanak nyilván.

A mangános üledékekben gyakran előforduló Ba gazdasági szempontból nem jelentős.



19. ábra

A bauxitok nyomelemdusulása az ionpotenciálok függvényében GORDON és MURATA (1952) szerint

Karbonátos üledékek ritka elem dúsulásai

A karbonátos kőzetekben, illetve pontosabban a karbonát tartalmú kőzetek karbonát anyagában általában csekély a ritka elem dúsulás.

TUREKIAN és WEDEPOHL gyakorisági adataiból is látható, hogy a karbonátos kőzetekben a ritka elemek -- földkéregbeli átlagukhoz képest -- általában nem dúsulnak, sőt koncentrációjuk rendszerint jóval a Clark-érték alatt marad. Kivétel a Sr és a Ba, ezeknek dúsulásával azonban itt nem foglalkozunk, mert földkéregbeli gyakoriságuk alapján nem soroltuk őket a ritka elemek közé. Kismértékű dúsulást

mutat még a bór, különösen a tengeri eredetű karbonátokban, de ez is valószinűleg a karbonátokat kiséró agyagfrakcióhoz kötődik.

A karbonátos kőzetekre megadott gyakorisági adatok természetesen főként a leggyakoribbakra, a mészkőre és dolomitra vonatkoznak. A sziderites és mangánkarbonátos kőzetek ritka elemekben valamivel gazdagabbak.

K. B. KRAUSKOPF (1955) szerint a szideritekben a ritka elemek dúsulása a következő átlagos képet mutatja (ppm-ben):

Be = 10	Li = 100	Ni = 50
Co = 300	Sc = 65	Ge = 7
Ga = 22	V = 70	Rb = 5
Cr = 20	Y = 9	

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.

Az evaporitok ritka elemei

Az evaporitok tengerek, tavak, hévizek nagyfokú vagy teljes bepárlódásakor keletkező sótartalmú üledékek. 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 jelentősen befolyásolja a még oldatban lévő sók minősége, egymásra gyakorolt hatásuk révén. Néha nehéz megvonni a határt az evaporitok és a kémiai üledékek (precipitátok) között. Egyazon lelőhelyen együttesen is előfordulhatnak.

Az evaporitok tanulmányozásának klasszikus területe a stassfurti sótelep, mely a permi (zechstein) tenger üledéke. Evaporitjai főként oldható szulfátokból, halogenidekből és borátokból állnak. A telep egyik fontos és tömegesen előforduló ritka eleme a bór.

A bór különböző eredetű evaporitokban egyaránt előfordulhat. Jelentős mennyiségben van a tengeri, a tavi, a régi folyómedrekben felgyülemlő sókőzetekben, sőt a vulkáni tevékenységből származó evaporitokban is.

Tengeri üledékekben főként Ca-borátok fordulnak elő, majd a bepárlódás utolsó szakaszán Mg-borátok, főként boracit: $Mg_3B_7O_{13}Cl$ válik ki.

A stassfurti sótelepekben átlagosan 800 g/t bórt találtak. A bór-dúsulás ebben a telepben főként a karnallitos zónában jelentős. Dél-Kalifornia és Nevada borát tartalmú evaporittelepei tavi eredetűek. Ugyancsak tavi eredetűek a Bolivia, Argentina, Peru és Tibet területén ismeretes, bór 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 borát ásványai a következők:

<u>kernit</u>: $Na_2B_4O_7 . 4H_2O$
<u>borax</u>: $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$
<u>ulexit</u>: $NaCaB_5O_9 . 8H_2O$
<u>colemanit</u>: $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$

A folyómeder-üledékekben található evaporitok főként Ca-borátokat tartalmaznak. A törökországi borattelepek legfontosabb ásványa pl. a pandermit: $Ca_4B_{10}O_{19} . 7\ 1/2\ H_2O$. A bórt ebben az előfordulásban harmadidőszaki vulkáni tevékenységgel kapcsolatos hévizekből származtatják. A hévizek által szállított bór a folyóvizben lévő Ca kationnal rosszul oldódó borátokat képez, melyek már a folyóviz bepárlódásának korai szakaszában kicsapódnak.

Vulkáni területek üledékeiben gyakran találhatunk Ca tartalmú borátokat. A vulkáni tevékenység centrumának környezetében dúsul az exhalációs eredetű bór s így <u>sassolin</u>: $B(OH)_3$ (bórsav) és különböző <u>borátok</u> képződnek. A vulkáni gőzök a bórt illékony BCl_3 és BF alakban szállítják. Vízgőzzel reagálva ezekből bórsav és sósav, illetve hidrogénfluorid képződik. Toscana hévforrásai pl. oldott bórsavat szállítanak; itt az évaporittelepekben sassolinon és kalciumborátokon kívül ammóniumborát (<u>larderellit</u>: $NH_4B_5O_8 . 2\ 1/2\ H_2O$) is előfordul.

A különböző eredetű evaporitok a bór legfontosabb forrásai.

Az evaporitok <u>ritka elem tartalmára</u> vonatkozó ismeretek -- az irodalmi adatok szórványossága miatt -- meglehetősen hiányosak. Nem lehet tehát előre következtetni arra, hogy bizonyos evaporit típusokban és azok adott zónájában milyen nyomelemdúsulásra számíthatunk. A németországi zechsteini evaporitok ritka elem tartalmáról A. G. HERMANN (1958) szinképvizsgálata 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.

Litium a tengeri evaporitokban részben ásványzárványokban, részben az evaporitokat kisérő agyagban található. Jelentékeny Li tartalmú a kaliforniai Searles Lake sóstó párlata, melyből Li-foszfát különithető el. Bár a Li tartalom az összes sók mennyiségének csak 0,02 %-a, mégis a világ litiumtermelésének mintegy felét innen nyerik.

Rubidium az evaporitokban a NaCl kristályaiban 0,0005--0,04 %-nyi mennyiségben, a karnallitban pedig átlag 0,03 %-ban található. Inkább az evaporitokat kisérő agyagfrakcióban dúsul.

Cézium az emlitett stassfurti evaporitok karnallitjában 2 ppm-nyi mennyiségben fordul elő.

További nyomelemek: Ba a gipszben és az anhidritben a Ca helyettesitőjeként gyakori, az alkáli sókban ellenben mennyisége jelentéktelen. Az evaporitokat kisérő agyagfrakcióban feldúsulhat. (Az evaporitok J és Br tartalmára vonatkozóan viszonylag sok irodalmi adat van, de mivel ezeket nem soroltuk a ritka elemek közé, ismertetésükre nem térünk ki.) A Sr cölesztin, vagy stroncianit alakban, továbbá a Ca ásványokban helyettesitőként fordul elő.

Az evaporitok U-tartalma néhol jelentősebb, ez azonban rendszerint nem szingenetikusan, hanem szerves hatásra, utólag dúsult, igy dúsulásának módja a következő fejezetbe utalja.

c) Ritka elem dúsulás szerves eredetű üledékekben

A ritka elemek üledékes dúsulásának leghatékonyabb tényezője a szerves hatás. Ez indokolja azt, hogy a torlatos telepektől és egy-két -- agyagos kőzetben található -- dúsulástól eltekintve, a hasznositás szempontjából fontos ritka elem dúsulások legnagyobb része közvetlenül, vagy közvetve szerves dúsító tényezők hatására jött létre. E tényező fontosságának felismerése vezette már 1939-ben VERNADSZKIJT arra, hogy bevesse a «biogeokémia» fogalmát és iskolát alapitson e tudományág művelésére.

A szerves üledékek két tipuspéldáját, -- a kőszenet és a kőolajat -- kiválasztva tekintsük át, hogy mely ritka elemek milyen átlag koncentrációban dúsulnak bennük. Az átlagadatokat az irodalomban közölt értékek meglehetősen eltérő volta miatt nehéz pontosan kiszámitani, ezért a különböző szerzők összefoglalásaiban adott átlagértékek között is jelentős az eltérés. A 11. és 12. sz. táblázatban bemutatott koncentráció-határokat KRAUSKOPF (1955) átlagadatai nyomán adjuk. A feltüntetett dúsulási tényező azt fejezi ki, hogy az illető képződményben a ritka elem koncentrációja hányszorosa a földkéregbeli átlagértékének.

Összehasonlitva a kétféle szerves üledék adatait, megállapithatjuk, 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 dúsitó tényezők általános ismertetésénél részletesen tárgyaltuk, sőt rámutattunk a szerves tényezők komplex voltára is. Nyilvánvaló, hogy a különböző elemekre a dúsitó tényezők különböző mértékben hatnak és ebben az elem kémiai, geokémiai sajátságai döntők. Egyes elemek a szerves eredetű üledék szerves komponenséhez kötődnek, mások inkább a szervetlen frakcióban találhatók nagyobb gyakorisággal. A szervetlen részben található elemek dúsulási folyamata is sokszor összefügg a szerves komponens jelenlétével.

Az újabb kutatási eredmények nyomán egyre inkább nyilvánvalóvá válik, hogy az elemek szerves hatásra történő dúsulása szempontjából döntő az elemek stabil komplex-vegyületek képzésére való hajlama. Másként 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

11. sz. táblázat

Kőszénhamuk átlagos ritka elem tartalma

Elem	Átlagkoncentráció (ppm)	Dúsulási tényező
Ag	1--5	10--50
As	100--500	20--100
Be	1--10 (néha 1000)	0,5--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
ritka földfémek	300--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

12. sz. táblázat

Kőolajhamuk és bitumenek ritkafém-dúsulása

Elem	Átlagkoncentráció (ppm)	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
ritka földfémek	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

2. A központi kation ionpotenciáljának növekedésével a stabil komplexek képzésére való képesség fokozódik.

Ezzel ellentétes az az ismert kémiai összefüggés, mely szerint a kationok affinitása az ioncserélő gyantákhoz ionpotenciáljukkal fordítva arányos.

A szerves anyagokon történő adszorpció valószinűleg főként kemoszorpció, vagyis már átmenetet képez a komplexképzéshez, várható tehát, hogy a szerves dúsulásoknál a nagy ionizációs feszültségű és a nagy ionpotenciálú elemek kerülnek előtérbe. Vizsgáljuk meg ebből a szempontból -- irodalmi adatok nyomán -- a kőszén szerves és szervetlen komponenseiben dúsuló elemeket.

VINIKAS (1964) a szénben dúsuló ritka elemeket a szerves frakcióban való dúsulásuk csökkenő sorrendjében és a szervetlen frakcióban való előfordulásuk növekvő gyakorisága szerint igy rendezte:

Ge > Be > Ga > Ti > B > V > Ni > Cr > Co > Y > Mo > Cu > Sn > La > Zn

Ellenben ha a felsorolt elemeket ionpotenciáljaik, vagy ionizációs potenciáljaik sorrendjében irjuk fel, akkor nem kapunk a VINIKAS-féle összeállitással egybevágó 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 ritka elem dúsulás kielégitő magyarázatát adja. Nyilvánvaló, hogy a kisérleti adatokhoz is tapadhatnak hibák, ám valószinű az is, hogy a dúsulási folyamatok elképzelésünknél sokkalta bonyolultabbak, s a hatások egymásra rétegződnek. Igy azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az egyes szerzők által kiemelt dúsító tényezők a valóságban léteznek ugyan, de nem tekinthetők egyedüli és önmagukban ható tényezőknek.

Hasonló megfontolásból indult ki G. D. NICHOLLS és D. H. LORING (1962) angliai szerves üledékek ritkafém-vizsgálatánál, az egyes ritka elemek dúsulásának komplex tényezőit vizsgálva. A vizsgált szerves üledékekben a következő jelentősebb elem-dúsulást észlelték:

Co 17-86 ppm, Cr 100-190 ppm, Cu 18-45 ppm, Ga 10-30 ppm, Ni 33-138 ppm, V 90-260 ppm, B 50-75 ppm, Li 50-100 ppm.

A nyomelemek dúsulását elemenként a következő módon értelmezték:

A kobalt dúsulását két folyamatra vezetik vissza: egyrészt az agyagásvány-frakció, másrészt a kolloid szerves anyag is adszorpcióval dúsitja. A króm jelen

létét törmelékes ásványokra vezetik vissza és nem tartják valószinűnek, hogy kémiai csapadékként a vassal vált volna le. A réztartalom és a minta szerves anyag tartalma között nem találtak korrelációt (?). Valószinűnek tartják, hogy szulfidos alakban van jelen. A gallium egy része adszorpcióval kapcsolódik a szerves anyaghoz, ez savval kioldható. A savazással el nem távolitható rész a kaolinit rácsában az aluminiumot helyettesiti. 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 vashidroxidokhoz 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 szervesanyagban 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.

Ezek az irodalomból kiragadott példák annak bemutatására szolgálnak, hogy a szerves anyagokban való dúsulás tényezőit ismerjük ugyan, de konkrét esetekben, egyes elemekre vonatkozóan e tényezők meghatározása rendszerint igen nehéz. Ez okozza a sok esetben tapasztalt ellentmondást a különböző szerzők megállapitásai között.

Az elméleti megfontolások után tekintsük a gyakorlati szempontot és foglalkozzunk a kőszenekben, kőolajhamuban, égőpalákban és egyéb szerves eredetű üledékekből kinyerhető ritka elem előfordulásokkal.

A kőszenekben dúsuló ritka elemek

A kőszenekben dúsuló ritka elemek rendszeres vizsgálata már több mint 3 évtizede — GOLDSCHMIDT klasszikus vizsgálatai óta — igen sok kutató érdeklődését felkeltette. A már előbb idézett szerzőkön kivül megemlitjük F. LEUTWEIN és H. J. RÖSLER (1956) idevágó összefoglaló munkáját. A hazai kőszénelőfordulások első áttekintő ritka elem vizsgálata csaknem 10 évvel ezelőtt történt (SZÁDECZKY–FÖLDVÁRIné 1955). Azóta — főként a Ge dúsulására vonatkozóan — már igen részletes vizsgálatok folytak, sőt kataszter jellegű felmérés is történt (TAKÁTS P.,

SZÁVA J., SZÁVA J.-né). Ujabban a részletes vizsgálatok egyéb ritka elemekre is kiterjednek.

A kőszenek ritka elemeinek dúsulásánál az említett szerves és szervetlen dúsító tényezőkön kivül még egy további tényezőt is figyelembe kell vennünk: a ritka elem dúsulás és a szénülési fok összefüggését. Az egyes szerzők megállapitásai erre vonatkozóan nem egybehangzóak, az összefüggés az egyes elemek szerint is változó és nem minden esetben értelmezhető. Általában mégis megállapitható, - hazai vizsgálatainknál is ezt tapasztaltuk -- hogy a szénülés kezdetétől kiindulva a ritka elemek a szénülés előrehaladtával fokozatosan dúsulnak, bizonyos maximum elérése után azonban ismét csökkennek és az antracitokban már minimális koncentrációban jelentkeznek. A maximum helye azonban -- a különböző szerzők megitélése szerint -- változó; egyesek megfigyelése szerint a barnaszenekben, hazai vizsgálataink szerint leginkább a Mecsek hegység liász feketekőszeneiben mutatkozik a maximális dúsulás. A kőszeneknél tehát a diagenezist is a dúsító tényezők közé kell sorolni.

A ritka elemek dúsulásának a szénülés függvényében változó koncentrációját és ennek a közepes szénülési foknál jelentkező 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 kőszénné válás végső állapotában a kezdődő kristályosodás, a kolloidok átrendeződése révén, a felületek csökkenését eredményezi, igy az adszorpcióval kötött nyomelemek is felszabadulnak.

Több szerző közölt olyan megfigyeléseket, hogy a kőszén egyes sávféleségeiben más-más ritka elem csoport dúsul. Igy pl. OTTE (1953) szerint a vitritben és klaritban főleg a Ge, Ga, B 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 megállapitható, hogy itt is jelentős ellentmondások akadnak, melyeknek elvi, de módszertani okai is lehetnek.

Az ujabb vizsgálatok egy része arra irányul, hogy az egyes ma élő növényféleségek eltérő ritka elem-gyüjtő tulajdonságait tanulmányozza és a tapasztalatokat kapcsolatba hozza az egyes kőszénfajták különböző ritka elem társulásaival.

Hasznosithatóság szempontjából a kőszénhamuban dúsuló ritka elemek 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-tól 1000 g/t-ig terjed. E ritka elem 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. Megállapitották, hogy a Ge főként a szerves komponenshez, leginkább a vitrithez kötődik. Elektrodializissel a szerves résztől nem választható külön, ami arra utal, hogy e fém komplex kötésben van jelen.

Hazai kőszeneink közül a komlói, a mányoki, a mázai szenekben és az ujabb vizsgálatok szerint a borsodi szenekben dúsul a Ge (átlag 18 g/t). Megfigyelések szerint a vékony kőszénpadokban leggyakoribb a Ge dúsulása.

A Ge kinyerése szempontjából az a helyes, ha a jelentékeny Ge tartalmú kőszeneket az erőművek úgy használják fel, hogy a melléktermékek (lepárlási maradék) összegyülve hasznosithatók legyenek. Közismert, hogy a második világháborúban a gőzhajók kéménykaparékából állitottak elő Ge-ot.

Berillium. A germánium mellett a gazdaságos kinyerhetőség szempontjából a szerzők leggyakrabban a szénhamuk berillium tartalmával foglalkoznak.

V. M. GOLDSCHMIDT és C. PETERS (1933) szileziai kőszenek hamujában vizsgálták a hamutartalom, a Ge és a Be korrelációját. Alábbi adataik tanúsága szerint hamutartalom növekedésével mind a Ge, mind a Be tartalom csökkent.

Hamu %	Ge %	Be %
1,6	0,2	0,1-1
2,0	0,1-0,01	0,1-0,01
4,3	0,05	0,1
14,1	0,01	0,1-0,01

Hasonló megfigyeléseket tettek 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 szénvidékeiről.

M I N T Á K			
Lelőhelye	Száma	Hamutartalom középértéke (%)	Be (ppm)
Donyec-medence	11	3,34	100--1000
	126	5,28	10--100
	150	6,74	0--10
Egyéb szénmedence	4	4,3	100--1000
	27	10,9	10--100
	47	15,4	0--10

Általános az a vélemény, hogy a Ge-hoz hasonlóan a Be is főként a kőszén szerves frakciójában dúsul. Egyes tisztább kőszenek hamujának Be tartalma eléri, sőt meg is haladja az 1000 ppm-et.

Mivel a Be legtöbbször a Ge-mal együtt dúsul, foglalkozni lehet azzal a gondolattal, hogy egyazon kőszénhamuból mindkét ritka elemet kinyerjék.

A hazai kőszenek hamujának vizsgálata során (SZÁDECZKY--FÖLDVÁRIné) a nagymányoki, mázai és komlói kőszén hamujában mutatkozott a Ge és Be együttes dúsulása.

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. vizsgálták. Jelentősebb radioaktivitást az idősebb (liász, kréta) kőszeneink mutattak. Az összes sugárzó anyag ezekben a mintákban uránra átszámitva, maximálisan 100 ppm volt.

SZALAY S. és munkatársai (1952) az uránnak a kőszenekben és általában a biolitokban tapasztalt dúsulásának magyarázatát keresve, megállapitották, hogy a dúsulás legfőbb tényezője az uránnak a humuszsavon való adszorpciója. (A dúsulásnak erről a módjáról már a dúsitó tényezők általános ismertetésénél megemlékeztünk.)

Az újabb irodalmi adatok összegezése nyomán úgy tünik, hogy a szenes palák és a lignitek több U-t tartalmaznak, mint a jó minőségű kőszenek.

Az uránnak hazai kőszeneinkből való gazdaságos kinyerésére jelenleg még nem gondolhatunk, de távlatban sor kerülhet rá, mint ahogyan Dakota államban 100-300 ppm U tartalmú lignitből -- tudomásunk szerint -- már kinyerik az uránt.

Ugyancsak távlati gazdasági érdekességű lehet egyes kőszéntelepeknek az átlagosnál nagyobb bór és cirkónium tartalma.

A bór kinyerése kőszenekből, bár bennük általában jelentékeny mennyiségben fordul elő, gazdasági szempontból ez idő szerint azért nem jön számitásba, mert evaporitokból, hévforrásokból, illetve magmás telepekből kifizetődőbb módon állitják elő.

A **cirkónium** újabban szintén az érdekesebb, kőszénhamuban dúsuló ritka elemek sorába lépett. Vizsgálataink során a pécsi liász kőszenekben mi is figyelemre méltó mennyiségben találtuk. Kinyerésének módját és rentabilitását mérlegelni kellene.

A kőolajhamukban dúsuló ritka elemek

A kőolajakban, bitumenekben a szénhidrogéneken kivül számos más szerves vegyület is található, igy többek között porfirin tipusú festékanyagok, melyek az állati szervezet festékanyagával (hemoglobin) és a növényi festékanyaggal (klorofill) genetikai összefüggésben állnak. Több fém, elsősorban a Ni és a V a porfirinekkel igen stabil komplexeket (fém-kelátok) képez. Ez magyarázza azt, hogy e két fém a kőolajokban, bitumenekben általában dúsul, sőt nem egyszer számottevő mennyiségben is jelentkezik.

A porfirin festékek szerkezeti képletét klorofill, illetve hemin alakban a 20. ábrán láthatjuk. A szerkezetre pirol gyűrűk jellemzőek, a központi kation egyik esetben a Mg, a másik esetben a Fe.

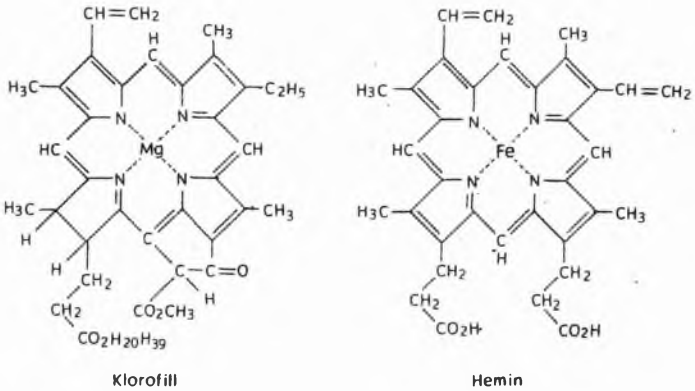
A földtani folyamatok során a porfirin festékek Mg és Fe kationjukat könnyen elveszitik és ha ezek helyére V vagy Ni lép, akkor stabil és hidrofób sajátságú komplexek keletkeznek. A fém-mentes porfirinek ezzel szemben hidrofil sajátságuak és nem gyűlnek fel a kőolajokban.

A kőolajokban lévő V-porfirin komplexeket molekula-szinképük alapján A. TREIBS (1935) mutatta ki először, majd később másoknak sikerült e fémkomplexeket extrahálással el is különiteni. Porfirinek nemcsak a kőolajban és leszár-

mazási termékeiben, hanem bitumenes palában, sőt nyomokban a kőszénben is előfordulnak. Említésre érdemes, hogy idős képződményekből (kambriumi palákból) is sikerült porfirin-komplexeket kimutatni.

A vanádium mennyisége a különböző nyersolajokban különböző, sőt egyazon olajmezőn belül is ingadozó értékeket mutat. (Az iráni kőolajelőfordulások V tartalma pl. megközeliti a 3 %-ot.) Aszfaltitokban a V koncentrációja még nagyobb, maximálisan a 40 %-ot is eléri.

A nikkel is jelentős dúsulást mutat a kőolajokban, koncentrációja általában több ezer g/t (hamura számitva). A kőolajok S, V és Ni tartalma összefügg, a kén mennyisége a V tartalommal egyenes, a Ni tartalommal pedig forditott arányban áll.



20. ábra.

A klorofil és a hemin szerkezeti képlete

A nikkelen és vanádiumon kivül a molibdén tekinthető még a kőolaj jellemző ritka elemének, genetikája azonban a kőolajokban nem egyértelműen tisztázott.

S. M. KACSENKOV (1952) keresett először összefüggést a kőolajréteg kora és ritka elem koncentrációja között; megfigyelései szerint a kőolajok V és Ni tartalma a kőolaj korával növekszik, Sr tartalma pedig csökken. A Sr^{2+} 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. Felső-

perm képződményekben a V/Ni arány 4 és 7 között változik, az alsóperm és karbon képződményekben középértéke 3.

A V és Ni tartalom változásai alapján a kőolaj migrációs folyamatai is nyomonkövethetők. A V a nehezebb frakciókban dúsulva a kőzetben adszorbeálódik, a Ni a könnyebb frakcióban gyülik össze és migrál.

Z. GREGOROVICZ (1959) a Kárpátok előterének kőolajtelepeiben a V/Ni arányát vizsgálta. Eredményei alapján bizonyithatónak 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 vanádium tartalommal. Bitumenes kőzetekből több helyen megoldották a V kinyerését.

* * *

1960-ban, a norvégiai földtani kongresszuson L. JANDA és E. SCHROLL a grafitos kőzetek geokémiai vizsgálatáról számoltak be. Az eddig geokémiailag kevéssé ismert képződmények vizsgálatának érdekessége az, hogy a biolitok metamorfózisa kapcsán bekövetkező geokémiai változásokra enged következtetni.

A szerzők által megvizsgált mikro- és makrografitok, továbbá grafitpala minták száma 104 volt és a világ különböző lelőhelyeiről származtak. Megállapitást nyert, hogy a grafitos képződmények nem dúsitanak jelentős mennyiségű nyomelemet, a földkéreg-átlaghoz képest csak az As, Sb, Bi, Mo, V és B dúsul bennük jelentősebben. A szerzők néhány fontosabb megállapitása a következő:

A bór a metamorfózis alatt mobilizálódik; 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-szoro-

sára 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 kobalt tartalom a grafitos kőzetekben csökkenő hamutartalom esetén egyöntetűen csökken. Hamuszegény grafitokban e két elem a földkéreg-átlagnak megfelelő koncentrációban jelentkezik.

Az általános megállapitásokon felül a szerzők a ritka elemek eloszlása alapján a grafitos kőzetek genetikai körülményeire is kerestek felvilágositást. A jellemző biofil nyomelemek jelenléte (V, B, Ni, Co, Mo) azt mutatja, hogy jogosan soroljuk a grafitos kőzeteket a szerves képződmények közé. Meg kell azonban emliteni, hogy a megvizsgált minták közül a ceyloni grafit kivételt képezett, mert ebben sem V, sem B nem volt kimutatható. Megállapitották továbbá, hogy a metamorfózis a ritka elem tartalmat általában csökkenti, ennek következtében a legtöbb ritka elem 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) keletkezésü mintáké. A V és Ge tartalom alapján általában az is eldönthető, hogy a képződmény mikrografit (kőszéneredetű), vagy makrografit-e (bitumeneredetü)? A mikrografitok Ge tartalma 13 minta átlagából számitva 6,2 ppm; a makrografitoké 9 minta átlaga alapján 1,9 ppm. A V tartalom átlagértéke a mikro- és makrografitokban nem különbözik ugyan lényegesen, de kiugróan nagy értéket (3500 ppm) csak az utóbbi csoportban találtak.

Ritkafém dúsulások egyéb szerves eredetű képződményekben

A továbbiakban főként a szerves eredetű palákról (égőpalák) és a foszforitokról kell emlitést tennünk. Ezekben a kőzetekben a megismert dúsító tényezők teljes együttmüködésben fejtik ki hatásukat és sok esetben még jelentős ritka elem dúsulásaik genetikája sem tisztázható egyértelműen.

A szerves tényezők és a kémiai tényezők együttes hatása esetén kiemelkedő szerepe van a pH és Eh viszonyoknak, mert a különböző pH és Eh tartományok

ban életképes mikroorganizmusok másként fejtik ki hatásukat. Ennek megértéséhez elegendő, ha csak a Thiobacillus thiooxidans és a Desulfovibrio desulfuricans szerepére gondolunk; hiszen működésük hatása a ritka elem dúsulások alakulására nyilvánvaló.

A szerves eredetű palákban a gyakorlat szempontjából legfontosabb ritka elemek az U, V és Cu. Dúsulásuk mechanizmusa geokémiai tulajdonságaik és geokémiai ciklusaik alapján követhető.

A foszforitokban is főként szerves tényezőkre vezethető vissza a ritka elemek dúsulása. Itt a következő ritka elemek jelentősebb dúsulásával számolhatunk: V, Cr, Mo, Ni, As, Sr és ritka földfémek. Nincs biztos tudomásunk arról, hogy a foszforitokban milyen módon dúsulnak a ritka elemek, de valószínű, hogy a Sr és esetleg a ritka földek a Ca-ot a P-t pedig az As helyettesiti az apatit rácsában. A szerves tényező hatása egyébként nyilvánvaló.

A 13. sz. táblázatban KRAUSKOPF (1955) nyomán közöljük a fekete palák és a foszforitok átlagos ritka elem koncentrációit (g/t-ban).

Elem	Foszforitok	Dúsulási tényező	Fekete palák	Dúsulási tényező
Ag	5	50	5--50	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	--	--

A Dunántúli Középhegység középsőkréta rétegsorában, a glaukonitos márga- és mészkőrétegekben talált foszforitgumók ritka elemeinek vizsgálata szerint a Sr, V, Co, Cr, B és természetesen elsősorban a F dúsult.

Említést kell tennünk a szerves rézpalák ritka elemeloszlásáról is. G. KNITZSCHKE (1961) összesitette a mansfeldi rézpala nyomelemvizsgálatára vonatkozó addigi eredményeket, és megvizsgálta 2-2 telepösszlet átlagos nyomelemeloszlását.

A régebbi vizsgálati eredmények összesitését az alábbiakban mutatjuk be, KNITZSCHKE nyomán (g/to):

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 14. sz. táblázat mutatja.

14. sz. táblázat

Elem	Átlagértékek g/to-ban	
	4-5. sz. telep	1-3. sz. telep
Co	80--90	140--150
Ni	90--100	90--100
Ge	10--11	9--10
Se	40--50	140--150
Re	60--70	80--90
Vo	260--270	1450--1460
Mo	210--220	420--430

A ritka elemek eloszlásának szabályszerűségeire vonatkozóan kielégitő értelmezést adni ezideig nem sikerült. A ritka elem eloszlás és a réztartalom változása, továbbá a szervesanyag mennyisége között azonban korrelációt találtak. Megfigyelték, hogy nagy Co és Se tartalom a jelentős Cu tartalmú mintákban található; a Ni viszont a rézben szegényebb mintákban dúsul. A régebbi megállapitásokkal ellentétben tehát csak a Co korrelál a Cu-mal, a Ni inkább forditott 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 C tartalommal forditott korrelációban van. A Ge és Re, valamint a C tartalom összefüggését nem sikerült megállapitani, inkább valószinűsithető, hogy a Ge mennyisége a Pb és Zn tartalommal függ össze.

Ezek az összefüggések a ritka elem-dúsulások genetikájára vonatkozó következtetéseket tennének lehetővé; valószinű, hogy a vizsgálati adatok mennyiségét nem találták a szerzők elegendőnek ahhoz, hogy e következtetéseket valóban meg is tegyék.

Üledékes képződmények ritka elem prospekciójának általános irányelvei

A ritka elemek prospekciójára a legfontosabb irányelveket a dúsulás folyamatainak megismerése és az analóg képződésű (kifejlődésű) telepek példája adhatja. Biztos adatokat azonban csak a reményteljes terület alapos geokémiai vizsgálata nyújthat.

KRAUSKOPF (1955) a periódusos rendszer oszlopai szerint elemcsoportonként állitotta össze azokat az üledékes képződményeket, melyek reményteljesek és részletes vizsgálatra érdemesek lehetnek. Lényegében mindaz, amit összegezett, az eddigiekből már nyilvánvaló, összefoglalása elősegiti azonban az eddig elmondottak áttekinthetőségét, ezért röviden ismertetjük megállapitásait, kiegészitve az újabb megismerésekkel, részben saját adatainkkal.

A ritka alkáli fémek, 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 alkáli-fémeket a hévforrások és a különböző eredetű evaporitok. Kinyerésük részben ezekből történik.

A periódusos rendszer II. oszlopában levő Be és az alkáli földfémek üledékes kőzetekben való dúsulását a következőképpen jellemezhetjük: a Be a szénhamukban, egyes bauxitokban dúsul és néha számottevő mennyiséget ér el tufitokban is. Az alkáli földfémek -- az alkáli fémekhez hasonlóan -- az evaporitokban dúsulnak.

A B szintén az evaporitokban dúsul. A III. oszlopba tartozó többi ritka elem: a Sc, Y és a ritka földfémek főként a torlatos telepek monacitjában dúsul. Ritka földfémek szempontjából a foszforitok is számításba jönnek, a Sc pedig a vashidroxidos üledékekben is előfordulhat.

A IV. oszlopban lévő Zr és Hf a torlatos nehézásványtelepek 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 szapropeliteknek). A Nb és a Ta főként torlatos telepekben kereshető, a Nb emellett egyes bauxittipusokban is említésre érdemes mennyiségben található.

A VI. oszlopban helyet foglaló Cr, W és Mo az üledékes fázisban az alábbiak szerint dúsul: a Cr krómitok 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 szapropelitekben 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 lévő Re eddigi ismereteink szerint üledékes kőzetekből nem nyerhető ki.

A IX. és X. oszlop ritka elemei közül a Co és Ni sokfajta üledékben dúsul.

Co mangános üledékekben, a Ni kőolajokban és aszfaltos kőzetekben. Dúsulnak továbbá vasoxidos üledékekben is. Az ugyanezen csoportban helyet foglaló platinafémek csak torlatos telepekben fordulnak elő (termésfém alakban).

A Cu, Ag, Au csoport tagjai közül különösen a Cu-nak van jelentős szerepe az üledékes képződményekben. Egyrészt agyagos üledékekben adszorbeálódik, másrészt szerves anyagok hatására dúsul fekete palákban, homokkövekben; itt számottevő koncentrációt érhet el. A réztartalmú szerves üledékek gyakran érdemesek gazdaságos kinyerésre. Az Ag üledékes előfordulása kevésbé jelentős, bár szervesanyagot 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, a kinyerése is megoldott. Dúsul még kőszénhamukban is. Egyes agyagfajtákban az Al helyettesítőjeként fordulhat elő.

Általánosan ismeretes a Ge gazdasági szempontból is elsőrendű dúsulása a kőszénhamukban, egyéb üledékekben szerepe alárendelt. 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 vashidroxidos üledékekben is felszaporodhat, adszorbció révén. Az Sb és a Bi csak a kőszénhamuban dúsul, de nem számottevő mennyiségben.

A Se és Te üledékes dúsulásai: a Se néhány területen törmelékes üledékekben is 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 összegezéseként megállapíthatjuk, hogy a ritka fém kutatás szempontjából a következő üledékes képződmények a legreményteljesebbek:

1. <u>szerves anyagot tartalmazó üledékek általában, de különösen a</u>
   kőszénhamuk (Ge, Be, Zr, stb.)
   bitumenes kőzetek (V, Ni, Cu, stb.)
   fekete palák (V, Cu, U, stb.)
   foszforitok (U, V, Sr ritka földfémek)

2. hidroxidos, oxidos üledékek:
   bauxit (Ga, Be, Zr, V. Nb stb.)
   vasoxidos üledékek (As, Cr, V, stb.)
   mangános üledékek (Co, Ni, Mo, stb.)
   agyagok (Be, Li, stb.)
   lateritek (Ni, Cr, V, stb.)

3. torlatos telepek:
   (Zr, ritka földfémek, Hf, Nb, Ta, Au, Sn, W, platina fémek stb.)

4. evaporitok (B, Li, ritka 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. Petroleum. 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., No. 3. pp. 155-169.

AHRENS, L. H. 1953: The use of ionisation potentials. II. Anion affinity and geochemistry. — Geochim. Cosmochim. Acta, 3., No. 1. pp. 1-30.

AHRENS, L. H. 1954: The lognormal distribution of the elements. — Geochim. Cosmochim Acta, 5., No. 2. pp. 49-73.

AHRENS, L. H. 1963: Lognormal type distribution in igneous rocks. IV. — Geochim. Cosmochim. Acta, 27., pp. 333-343.

AHRENS, L. H. 1963: Lognormal type distribution in igneous rocks. V. — Geochim. Cosmochim. Acta, 27., pp. 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) — Doklady, Uzb. USSR., 19., No. 5. p. 36.
Ref.: Chem. Abstr. 1962. 16207 f.

AMSTUTZ, G. C. 1959: Syngenese und Epigenese in Petrographie und Lagerstättenkunde. — Schweiz. Min. u. Petr. Mitt., 39., pp. 1-84.

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. No. 1. XII.

BAKHMUTOV, L. A. 1958: A Co, Ni, Cu eloszlása a kőzetek hidrotermás átalakulásánál a Pyshminsk-Kljuchevsk telérekben. (oroszul) -- Geokhimija, No. 1. pp. 60-69.

BARNES, D. F. 1958: Infrared luminescence of minerals. -- Geol. Surv. Wash. Bull. 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.

BORCHERT, H. 1953: Die häufigsten Elemente im Durchschnitt der Eruptivgesteine. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 4., pp. 157-178.

BORCHERT, H. -- KREJCI-GRAF, K. 1959: Spurenmetalle 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., No. 3. pp. 325-338.

BURKSEV, E. S. -- MITSKEVITS, B. F. 1960: Geokémiai módszerek ritka elemek felkutatására. (oroszul) -- Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. Ref. Chem. Abstr., 55., No. 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., No. 4. pp. 157-178; 2. 6., pp. 268-281.

BUTLER, J. R. 1964: Concentration trends and frequency distribution patterns for elements in igneous rock types. -- .Geochim. Cosmochim. Acta, 28., No. 12. pp. 2013-2024.

BYBOCHKIN, A. M. 1960: Élements rares dans les minérais de métaux non ferreux et méthode d'évaluation de leurs réserves. -- Prosp. et Protection du Sous-sol. No. 9. pp. 1-6.

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.

DAVIDENKO, J. V. 1962: Caracteres utilisables pour les recherches de pegmatites à cristal de roche. -- Prosp. et protection du Sous-sol, No 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. Petroleum Geol., 41., No. 11. pp. 2427-2455, 42., No. 5. pp. 981-997.

DE VORE, G. W. 1955: The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. -- Journ. of Geology, 63., No. 2. pp. 159-1[illegible]

DE VORE, G. W. 1956: Surface chemistry as a chemical control on mineral association. -- Journ. of Geology, 64., No. 1. pp. 31-55

MC [illegible] GALL, D. J. 1964: A review of thermoliminescence as applied to mineral exploration and rock mechanics. -- Can. Min. Journ. Toronto, 85., No. 3. pp. 50-54.

ENGELHARDT v. W. 1939: Über die Schwermineralsande der Ostseeküste zwischen Warnemünde und Darsser Ort und ihre Bildung durch die Brandung. -- Z. f. angew. Min. 1., pp. 30-59.

ENGELHARDT v. W. 1940: Die Unterscheidung wasser- und windsortierter Sande auf Grund der Korngrössenverteilung ihrer leichter 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.

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. Vol. II. pp. 970-1024.

FLEISCHER, M. -- STEVENS, R. E. -- NILES, W. W. 1960: Second report on a Cooperative Investigation of two silicate rocks. -- Geol. Surv. Bull. 1113.

GANEEV, I. G. -- SECHINA, N. P. 1962: Geochemical characteristics of albitised granites. -- Geochemistry (a Geokhimija forditása) No. 2.

GINSZBURG, A. I. 1960: Principles of Geochemical Prospecting. -- Pergamon Press, London.

GINSZBURG, A. I. 1960: Specific geochemical features of the pegmatitic process -- 21st Intern. Geol. Congr. Report, Part. XVII. pp. 111-121.

GOGANOV, A. W. -- KROPATSCHEW, A. H. 1962: Die Anwendung der Korrelationsanalyse für die Losung einiger geochemischer Fragen. -- Z. angew. Geol., 8., No. 11. pp. 604-605.

GOLDSCHMIDT, V. M. 1937: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. -- Journ. Chem. Soc. London. pp. 655-672

GOLDSCHMIDT, V. M. 1954: Geochemistry. Edited by Alex Muir. Oxford.

GOLDSCHMIDT, V. M. -- KREJCI-GRAF, K. -- WITTE, H. 1948: Spuren-Metalle in Sedimenten. -- Nachr. der Akad. d. Wissensch. in Göttingen, 2. füzet, pp. 35-52.

GORDON, M. jr. -- MURATA, K. J. 1952: Minor elements in Arkansas bauxite -- Econ. Geol., 47., pp. 169-179.

GRAF, D. L. 1962: Minor element distribution in sedimentary carbonate rocks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 26., pp. 849-856.

GRANIER, C. 1958: Mise en évidence de structures mineralisées par prospection microchimique tactique. -- Chron. Mines d'O. M., No. 270. pp. 350-351

GRANIER, C. 1962: La terminologie des méthodes de prospections géochimiques. -- Bull. Soc. Fr. Minér. et Crist., 85., No. 1. pp. 11-14.

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. Bd. 94., pp. 1075-1092.

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, Band II. Heft. 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, Vol. 5. No. 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. für Mineral. Monatshefte, Jahrg. 9/10. pp. 272-278.

HAHN-WEINHEIMER, P. - ROST, F. 1961: Akzessorische Mineralien und Elemente im Serpentinit von Leupoldsgrün (Münchberger Gneismasse). Ein Beitrag zur Geochemie ultrabasischer Gesteine. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 21., No. 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 Part 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., No. 11. pp. 1121-1127.

HAWKINS, D. B. -- RUSTOM ROY 1963: Distribution of trace elements between clays and zeolites. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 27., No. 7. pp. 785-795.

HERRMANN, A. G. 1958: Geochemische Untersuchungen an Kalisalzlagerstätten in 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., No. 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 Southwestern Uganda and adjoining part of the Belgian Congo. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 65., No. 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.

MC. INTIRE, W. L. 1963: Trace element partition coefficients - a review of theory and applications to geology. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 27., No. 12. pp. 1209-1264.

JAMOND, C. -- LAPADU-HARGUES, P. 1960: Étude de quelques oligoéléments dans la série liasique du Mont-d'Or lyonnais (Rhôsé). -- Bull. Soc. Géol. Fr. Paris, 11., No. 7. pp. 939-941.

JANDA, J. -- SCHROLL, E. 1960: Geochemische Untersuchungen an Graphitgesteinen.-- Int. Geol. Congr. Report of the 21st Session, Part 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. Geologico Intern. 20. Session Mexico. Tom. I. pp. 41-45.

JEDWAB, J. 1957: Verteilung einiger Spurenelemente in Graniten. Anwendung zur geochemischen Prospection. -- Freib. Forschungs. H. 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) -- Doklady Akad. Nauk., 86., pp. 805-808.

KACSENKOV, S. M. 1960: A kémiai elemek eloszlása agyagásványokban. (oroszul). -- Doklady 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. No. 48., pp. 49-58.

KNITZSCHKE, G. 1961: Vererzung, Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschiefers in der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde. -- Zeitschr. Angew. Geol., 7., No. 7., pp. 349-356.

KOCH, S. -- GRASSELLY, Gy. 1952: The minerals of the sulphide ore deposits of Nagybörzsöny. -- Acta Min, Petr. Univ. Szegediensis.

KOCZY, F. F. 1951: Factors determing the element concentration in sediments. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 1., No. 2. pp. 73-85.

KORZSINSZKIJ, D. S. 1950: Phase rule and geochemical mobility of elements. -- 18. Intern. Geol. Congr. Great Britain Report 2. pp. 50-65.

KRAFT, M. 1962: Eine 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. Vol. 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.

KUZIN, M. F. 1959: Essai d'application de la méthode biogéochimique pour la récherche des gisements de métaux rares. -- Prosp. et Protection du Sous-sol. No. 11. pp. 13-17.

MC LAUGHLIN, 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. t. I. fasc. 1-4. pp. 143-157.

LEUTWEIN, F. -- RÖSLER, H. J. 1956: Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel und Ostdeutschlands. -- Freiberger Forschungshefte, 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.

LJAKOVICS, V. V. 1962: Ritka fémek a granitoidok ásványtársulásaiban. (oroszul) -- Geokhimija, No. 1. pp. 37-52.

LOMBARD, J. 1957: Les éléments en trace en pétrogenèse et en métallogenèse. (tanulmány) -- Chronique des Min. d'O. M. No. 248.

LOMBARD, J. 1958: Raison et principes fondamentaux de l'application des méthodes statistiques à quelques problèmes géologiques. -- Chronique des Min. d'O. M. No. 262. pp. 103-111.

LUDWIG, G. -- VOLBRECHT, K. 1957: Die allgemeinen Bildungsbedingungen litoraler Schwermineralkonzentrate und ihre Bedeutung für die Auffindung sedimentärer Lagerstätten. -- Geologie, 6., Heft. 3. pp. 233-277.

MACHAIRAS, G. 1963: Les pegmatites de la Guyane Française. -- Chronique des Min. d'O. M. No. 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. (forditás oroszból) -- Zeit. angew. Geol., 5., Heft. 4. pp. 160-164, 5. pp. 210-216.

MILLMAN, A. P. 1957: Biogeochemical investigations in areas of coppertin mineralization in southwest England. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 12., pp. 85-93.

MOENKE, H. 1960: Spurenelemente in variskischen und praevariskischen 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., 2/3, 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., 2. 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. -- MITCHELL, R. L. 1948: The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks. -- Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 61., p. 11.

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.

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 in mikroskopischen Bild. -- Bergakademie Freiberg kiadványa.

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 No. 300. pp. 647-650.

PETRASCHEK, 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.

POTTER, P. E. -- SHIMP, N. F. -- WITTERS, J. 1963: Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 27., No. 6. pp. 669-694.

RAGUIN, E. 1961: Géologie des gites minéraux. -- 3. kiadás. Masson, Paris.

RANKAMA, K. -- SAHAMA, Th. G. 1950: Geochemistry. -- Chicago. Reh, H. -- Rösler, H. J. 1957: Geochemische Eigenschaften der für die neuzeitliche Technik wichtigen, weniger haufigen 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 és pp. 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. és pp. 167-189.

SARCIA, J. 1963: Étude bibliographique de la répartition de certains éléments. -- Chronique des Min. d'O. M. No. 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. Part II. pp. 28-37.

SCHNEIDERHÖHN, H. 1949: Das Vorkommen von Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Nickel und einigen anderen Spurenmetallen in deutschen Sedimentgesteinen. -- Neues Jahrb. Abt. A. Heft 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. österr. mineral. Ges., No. 2. p. 1.

SCHROLL, E. 1954: Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink Erze. I. -- Mitt. österr. mineral. Ges., No. 3. p. 83.

SCHROLL, E. 1961: Seltene Elemente in biogenen Sedimenten. -- Mitt. österr. mineral. Ges., Band 7. pp. 488-490.

SCHTSCHERBA, G. N. 1961: Einige Probleme beim Aufsuchen verborgene Lagerstätten seltener Metalle. -- Zeit. Angew. Geol., 7., No. 5. pp. 227--228.

SCHULZ, H. 1961: Die Bildungstiefe granitischer Pegmatite. -- Zeit. Angew. Geol., 7., No. 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. 1954: Geochemistry of pelitic rocks. I. II. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 65., pp. 1151-1166 és 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., 3. pp. 11-123.

SHAW, W. H. R. 1960: Studies in biogeochemistry I. II. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 19., 3. pp. 196-215.

SLICHTER, L. B. 1960: The need of a new philosophy of prospecting. -- Min. Eng., 12., No. 6. pp. 570-576.

STARKE, R. -- REUTZSCH, J. 1959: Geochemische Untersuchungen einiger Freiberger 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. Müszaki Tud. Oszt. Közleménye. V., 3. pp. 167-185.

SZALAY, S. 1963: A humuszsavak szerepe az uránium geokémiájában és lehetséges szerepük más kationok geokémiájában. -- MTA. III. oszt. Közleményei, XIII., 3.

SZALAY, S. -- FÖLDVÁRI, A. 1951: Kőzetek radiológiai vizsgálata. -- MTA. Mat. T. T. 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. II., pp. 135-145, pp. 145-167, pp 269-284.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1954: Vorläufiges über Anionpotentiale und Verbindungspotentiale. -- Acta Geol. Acad. Sci. Hung. II., pp. 285-299.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1955: Geokémia. -- Akad. Kiadó.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E. 1959: Seltene Elemente und Geochemie. -- Freiberger Forschungshefte, C. 58.

SZÁDECZKY, E. -- FÖLDVÁRINÉ VOGL, M. 1955: Geokémiai vizsgálatok magyarországi kőszenek hamuin. -- Földtani Közlöny, 85., 1. pp. 7-43.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E. - SOÓS, L. 1964: Barnakőszenek szénkőzettani gyorselemzése és a lápöves rendszer. -- Kőszén- és Kőolajanyagismereti monográfia sorozat, Akadémiai Kiadó.

SZÁDECZKY, E. -- GRASSELLY, Gy. 1965: On the present stage of development of the potential concept in geochemistry. -- Acta Geologica Hung. IX. pp. 313-328.

SZÁVÁNÉ, Dr. BENŐCS, K. 1965: Északmagyarországi széntelepek ritkafémkatasztere. -- BKI. 1-23-62-102 sz. sokszorositott kutatási részjelentése.

TAKÁTS, P. 1965: Tájékoztató a BKI-ben folyó ritkafémkutatásról. -- Sokszorositott beszámoló.

TAKÁTS, P. -- SZÁVA, J. 1964: Északmagyarországi széntelepek nyomelemvizsgálatának 1963 évi adatai. -- Sokszorositott összesitő.

TAUSZON, L. V. 1961: A gránitoidban 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 Elemente, insbesondere von Arsen und Antimon auf magmatischen Lagerstätten. -- Geologie, 4., No. 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.

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. 517. 172.

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., No. 2. pp. 175-191.

VENDEL, M. 1956: Zusammenhänge zwischen der Substituierbarkeit der Ionen und der Lagerstättenbildung. --Berg- und Hüttenman. Monatshefte, Leoben, 2. pp. 44-45.

VERNADSZKIJ, W. J. 1939: A biogeokémia néhány alapvető problémájáról. (oroszul) -- Trud. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk. USSR, 5., pp. 5-17.

VINIKAS, B. 1964: Distribution statistique d'éléments mineurs dans les charbons Nord Americains. -- Advances in Organic Geochemistry, Series of Monographs on Earth Sciences, No. 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 kőzettipusaiban. (oroszul) -- Geokhimija, 7., pp. 555-572.

VISTELIUS, A. B. 1960: The skew frequency distributions and the fundamental law of the geochemical processes. -- J. Geol., 68., pp. 1-22.

VLASZOV, K. A. 1957: A ritkafémek telepeinek fő genetikai tipusai és a képződésük tényezői. (oroszul) -- Izv. Ac. SSSR, Ser. Geol., 12., pp. 13-32.

VLASZOV, K. A. 1964: A ritka elemek geokémiája, ásványtana és telepeik tipusai. (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 Part II.

WAGER, L. R. -- MITCHELL, R. L. 1951: Distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 1., pp. 129-208.

WARREN, H. V. -- DELAVAULT, R. E. 1960: Trace element variations in related rocks. -- Intern. Geol. Congr. Report of the 21st Session. Part II. pp. 57-64.

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. No. 4679.

WILSON, H. D. 1953: Geology and Geochemistry of base metals deposits. -- Econ. Geol., 48., 5. pp. 370-407.

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. -- WASHINGTON, D. C. 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.

Az egyes ritkaelemekre vonatkozó irodalom

B Ó R

BARSUKOV, V. L. 1961: A bór geokémiájának egyes problémái. (oroszul). -- Geokhimija, 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). -- Geokhimija, 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., No. 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. No. 1., 5., 6.

HARDER, H. 1961: Einbau vom 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 bór koncentrációk geokémiai vizsgálatánál és a bórtelepek ércelemzésénél. (oroszul) -- Geokhimija, No. 7. pp. 604-609.

KRAJNOV, S. R. -- KAPRANOV, S. D. 1962: A geokémiai módszerek alkalmazása a bórtelepek felkutatására. (oroszul) -- Sov. Geol. Moszkva, No, 8, pp. 92-103.

KHRISTIANOV, V. K. -- PANOV, G. J. -- CHERNOVA, A. A. 1957: A bórtartalom meghatározása neutron módszerrel terepi körülmények mellett. (oroszul) -- Geokhimija, 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 litosphere. -- Arkiv Kemi, Mineral., Geol. 19A, No. 26.

LANDERGREN, S. 1958: On the Distribution of Boron on 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 Français. -- Chronique de Min., 31., No. 322. pp. 265-275.

PERRUCHE, L. 1957: Le Bore et son développement dans la technique moderne. -- La Nature (Paris), No. 3272, pp. 488-489.

SMITH, W. C. 1958: Boron and borate distribution in the Western United States. (kivonat) -- Bull. Soc. Geol. Amer. 69., No. 12. p. 1707.

SWAINE, D. J. 1962: Boron in New South Wales Permian coals. -- Austral. Journ. Sci. 25., No. 6. pp. 265-266.

VOLBORTH, A. 1955: Das Bor in den finnischen Pegmatiten. -- Tschermaks Min. Petr. Mitt. V., 3. pp. 252-259

BERILLIUM

BEUS, A. A. 1957: A Be geokémiája gránitpegmatitokban. (oroszul) -- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Geol. No. 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) -- Doklady, 104., pp. 108-111.

BEUS, A. A. -- SOBOLEV, B. P. -- DIKOV, Ju. P. 1963: A berillium geokémiája magas hőmérsékletű posztmagmatikus ásványosodásnál. -- Geokhimija, No. 3.

BRINCK, J. W. -- HOFMANN, A. 1964: The distribution of beryllium in the Oslo region, Norway; a geochemical stream sediment study. -- Econ. Geol. 59., No. 1. pp. 79-96.

BROWNELL, G. M. 1959: A beryllium detector for field exploration. -- Econ. Geol. 54., pp. 1103-1114.

BUTKEVICH, T. V. -- GURVICH, S. I. 1960: Nécessité de revision des gisements de tungstène et de molybdène pour le béryllium. -- Prosp. et Protection du Sous-sol, No. 9. pp. 10-13.

CANTWELL, Th. -- HAWKES, H. E. jr. -- RASMUSSEN, N. C. 1958: A nuclear detector for beryllium minerals. -- Mining Eng., 11., No. 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., No. 6. pp. 963-968.

GANEEV, 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 szállitás módja alkáli metaszomatozis alatt. (oroszul) -- Geokhimija, No. 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., No. 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., No. 12. part 2. p. 1725.

JAKOVLEV, P. D. -- BURTSEV, V. V. 1964: A berillium telepek szerkezetének jellemzése. (oroszul) -- Geol. rudn. mestor., 6., No. 1. pp. 51-[illegible]

JEDWAB, J. 1957: Coloration de surface du Béryl. -- Bull. Soc. Belg Geol Paleont. 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.

NORTON, J. J. -- GRIFFITTS, 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. Vol. 2. pp. 21-34.

SANDELL, E. B. 1952: The beryllium content of igneous rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 2., pp. 211-216.

SHAWE, D. R. -- BERNOLD, S. 1964: Distribution of beryllium in igneous rocks. -- Geol. Surv. Prof. Paper 501. pp. 100-104.

SILBERMINZ, W. A. -- RUSANOV, A. K. 1936: A berillium előfordulása fosszilis szenekben. (oroszul) -- Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 2., pp. 27-31.

STAATZ, M. H. -- GRIFFITS, W. R. 1961: Beryllium-bearing tuff in the Thomas Range, Juab County, Utah. -- Econ. Geol., 56., 5. pp. 941-950.

STAATZ, M. H. 1963: Geology of the Beryllium Deposits in the Thomas Range Juab County, Utah. -- Geol. Surv. Bull. 1142-M.

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

BROOKS, R. R. 1961: Apparent geochemical association of bismuth and thallium. -- Nature, 189,, No. 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., No. 3. pp. 162-170.

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.

K A D M I U M

BADALÓV, S. T. -- ENIKEEV, M. R. 1959: Adatok a Cd geokémiájához Karamazar érctelepeiben. (oroszul) -- Geokhimija, No. 4., pp. 328-335.

FLEISCHER, M. 1955: Minor elements in some sulfide minerals. -- Econ. Geol. 50th Anniv. Vol. II. pp. 970-1024.

HARANCZIK, C. 1960: Distribution of cadmium among various ZnS varieties occuring in the Silesia-Cracow region. -- Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Geol. Geogr. Varsovie, Vol. 8., No. 4. pp. 245-249.

MOOKHERJEE, ASOKE, 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. No. 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 East Greenland. -- Geochim. Cosmochim, Acta, 19., pp. 63-69.

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., No. 5. pp. 280-282.

MICHEL, H. 1962: Le rubidium et le caesium. -- La Chronique des Min. D'O. M. Paris. No. 311. pp. 227-233.

STAVROV, O. D. -- PORTINOV, A. M. 1965: A cézium geokémiája alkáli kőzetekben. (oroszul) -- Geokhimija, pp. 337-342.

WAHLBERG, J. S. -- FISHMAN, M. J. 1963: Adsorption of caesium on clay minerals. -- Geol. Surv. Bull. 1140-A.

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 minerals, ses gisements, ses applications. -- Chim. et Ind. Paris. pp. 1359-1365.

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 Rengersdorf. (Lausitz) -- Zeit. angew. Geol. 5., 10. pp. 482-484.

UNSKOV, V. A. -- LODOCSNIKOV, N. V. 1961: A kobalt és nikkel eloszlása a földkéreg eruptív kőzeteiben. (oroszul) -- Geokhimija, pp. 732-741.

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 für Geochemie des Chroms. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 20., pp. 215-240.

PETRASCHEK, W. E. 1957: Die genetische Typen der Chromerzlagerstätten und ihre Aufsuchung. -- Erzmetall., X., pp. 264-272.

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.

TUREKIAN, K. K. 1963: The chromium and nickel distribution in basaltic rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 27., 7. pp. 835-846.

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.

BORISENOK, L. A. 1959: A gallium eloszlása a Szovjetunió kőzeteiben. (oroszul) -- Geokhimija, 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.

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 Vol. 2. pp. 164-221.

STRUNZ, H. -- GEIER, B. H. -- SEELIGER, E. 1958: Gallit (Cu, Ga, S_2) 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) -- Geokhimija, 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. Vol. VII. pp. 595-603.

GERMANIUM

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 ukrajnai kristályos pajzs gránitos kőzeteiben. (oroszul) -- Geokhimija, pp. 515-520.

DRESSEL, W. M. 1962: Field Test for Germanium. -- U. S. Bur. Mines, Washington. R-1. No. 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. Monatshefte. VI. p. 132.

HEIDE, F. -- KÖRNER, D. 1963: Zur Geochemie des Germaniums. -- Chemie d. Erde, 23., pp. 104-115.

HORMANN, 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) -- Doklady Akad. Nauk. SSSR., 137., pp. 692-694.

ONISHI, H. 1956: Notes on the geochemistry of germanium. -- Bull. Chem. Soc. Japan, 29., pp. 686-694.

RATYNSZKIJ, 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.

EL WARDANI, S. A. 1957, 1958: 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

KNORRING, O. -- HORNUNG, G. 1961: Hafnian zircons. -- Nature, 190., No. 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.

I N D I U M

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., No. 566. pp. 359-365.

IVANOV, V. V. -- RODINOV, D. A. -- TARKHOV, Yu. A. 1963: Az indium eloszlása és átlagos koncentrációja különböző genetikai tipusu 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.

L I T I U M

AUBERT, G. 1963: Le lithium. -- Bull. Bur. de Rech. Géol. et Min. No. 2. pp. 23-93.

BEUS, A. A. 1961: A litium geokémiája utómagmás metaszomatózisban. (oroszul) -- Trudy Inst. Min. Geochim. Kristallkhim. Redkih Elementov, No. 7. pp. 50-60.

DAVIES, J. F. 1958: The Lithium and Beryllium Pegmatites of Southeastern Manitoba. -- Can. Min. Metall. Bull., 51., No. 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.

GINSBURG, A. J. 1957: Néhány adat a Li geokémiájához. (oroszul) -- Trudü Mineral Muz. Akad. Nauk. USSSR. pp. 29-41.

GINSBURG, A. J. -- BERKHIN, S. 1953: A litiumcsillámok szerkezete és kémiai összetétele. (oroszul) -- Trudü Mineral. Muz. Akad. Nauk. USSSR. 5., pp. 90-131.

GOLDICH, S. S. -- BERGQUIST, H. R. 1957: Aluminous lateritic soil of the Siena de Bahoruco area, Dominican Republic. -- U. S. Geol. Surb. Bull. 953-C. p. 84.

HORN, G. -- RADEISKE, G. 1959: Die Mitarbeit des Verfahrensingenieurs bei der Erkundung auf Lithium und Beryllium. -- Zeit. 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., No. 608, pp. 844-847.

SCHRECH, A. E. 1961: Lithium. -- U. S. Bur. Mines, Washington. I C. No. 8053.

ZAKARIADZE, G. S. 1961: A litium és rubidium magatartása a kontakt metamorfózis folyamatában. (oroszul) -- Geokhimija. pp. 584-595.

M O L I B D É N

ČECH, F. -- POVONDRA, P. 1963: Discovery of natural MoO_3 in the Krupka deposit (molybdite, a new mineral). -- Acta Univ. Carolinae Geol., 1., pp. 1-14.

CLEVELAND, I. G. 1957: Biogeochemical prospecting for molybdenium. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 68., No. 12. p. 1816.

FAICK, J. N. -- HILDEBRAND, F. A. 1958: An occurrence of molybdenian stolzite in Arizona. -- Amer. Mineralogist, 43., No. 1-2. pp. 156-159.

GAGENOW, 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). (Forditás Geochimija H. 2. 1962-ből). -- Zeitschr. Angew. Geol., 8. pp. 105-604. Heft. 11.

JERASZIMOVSZKIJ, V. J. -- PAVLENKO, L. I. -- NESMEJANOVA, I. 1965: A Mo geokémiája a nefelinszienitekben. (oroszul). -- Geokhimija No. 1. pp. 9-15.

JONES, L. H. P. -- MILNE, A. A. 1956: Aluminum molybdate, and its formation in clay minerals. -- Nature, 178., No. 4542. p. 1115.

KENT, PERRY J. 1960: A new geochemical method for the determination of Mo in soil and rock. -- Econ. Geol, 55., No. 12. pp. 32-43.

KURODA, P. K. -- SANDELL, E. B. 1954: Geochemistry of molybdenum. -- Geochim.Cosmochim. Acta, 6., No. 1. pp. 35-63.

LOMBARD, J. 1958: Recherches bibliographiques sur la géologie du molybdéne. -- La Chron. des Mines d'O. M., 26., pp. 265-266.

MEIXNER, H. 1956: Zur Molybdanmineralführung Kärnten Pb--Zn Lagerstätten. -- Der Karinthin. No. 31-32. pp. 133-138.

SANDELL, E. B. -- KURODA, P. K. 1954: Geochemistry of Molybdenum. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 6., pp. 35-63. No. 1.

SARCIA, J. A. -- GEFFROY, J. 1954: Le gisement de molybdenite d'Ekomedion (Cameroun) Cause et répartition de la radioactivité associée. -- Sciences de la Terre t. II. No. 3. pp. 121-134.

STUDENIKOVA, Z. V. -- GLINKINA, M. I. -- PAVLENKO, 1957: A molibdén eloszlása intruziv kőzetekben. (oroszul) -- Geokhimija, SSSR. No. 2. pp. 113-119.

VINOGRADOV, A. P. -- VAJNSHTEJN, E. E. -- PAVLENKO, L. J. 1958: Molibdén és wolfram az eruptiv kőzetekben; adatok a wolfram geokémiájához. (oroszul) -- Geokhimija, SSSR. No. 5. pp. 399-408.

VINOGRADOV, V. I. 1957: A molibdén migrációja a hipergén zónában. (oroszul) -- Geokhimija, No. 2. pp. 120-126.

VINOGRADOVA, K. G. 1955: Molibdén a növényekben, összefüggésben azok taxonómiájával. (oroszul) -- Trud. Biogeokhim. Lab. Akad. Nauk. SSSR.

NIÓBIUM

BARTON, W. R. 1962: Columbium and tantalum, a material survey. -- U. S. Bur. Mines, Wash. No. 8120. p. 120. 1. C.

BEUS, A. A. -- SITNIN, A. A. 1961: A Nb és Ta geokémiája a pneumatolitos--hidrotermális folyamatokban. (oroszul) -- Geokhimija, No. 3. pp. 209-214.

DUCELLIER, J. 1963: Géologie du niobium et du tantale. -- Chronique des Min. d'O. M., No. 317. pp. 75-88., No. 318. pp. 115-129.

GRIMALDI, F. S. -- BREGER, I. A. 1961: Niobium content of soils from West Afrika. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 25., No. 1. pp. 71-80.

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.

HEINRICH, E. Win. -- LEVINSON, A. A. 1961: Carbonatic niobium-rare earth deposits, Ravalli county, Montana. -- Amer. Miner., 46., No. 11-12. pp. 1424-1447.

HOSKING, N. 1955: The properties and detection of columbite. -- Min. J. London, 244., No. 6239. pp. 294-329.

KUN, N. 1962: The economic geology of columbium and of tantalum. -- Econ. Geol., 57., No. 3. p. 377.

ROWE, R. B. 1955: Association of Columbium Minerals and Alkaline Rocks. -- Can. Min. Journ. Suébee., 76., No. 3. pp. 69-73.

ROWE, R. B. 1958: Niobium (columbium) deposits of Canada. -- Geol. Surv. Canada. Econ. Geol. Ser. Ottawa, t. 18. No. 2540. p. 108.

SEVEROV, E. A. 1962: A Nb tartalmu gránitok geneziséről. (oroszul) -- Izv. Akad. Nauk. SSSR. No. 1. pp. 85-94.

WILLIAMS, F. A. et al. 1956: Economic Geology of the Decomposed Columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. -- Econ. Geol., 51., No. 4. pp. 303-332.

ZNAMENSZKIJ, E. B. -- RODIONOVA, L. M. -- KAKHANA, M. M. 1957: A Nb és Ta eloszlása gránitokban. (oroszul) -- Geokhimija. SSSR. No. 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, No. 12. pp. 58-60.

EDELH'STEJN, I. I. 1960: Adatok a Ni geokémiájához. (oroszul) -- Geokhimija, No. 7. pp. 601-609.

HILL, V. G. 1961: Geochemical prospecting for nickel. -- Econ. Geol., 56., No. 6. pp. 1025-1032.

JUBELT, R. 1962: Komplexe Kartierung zum Aufsuchen von Nickelhydrosilikat Lagerstätten im Sächsischen Granulitgebirge. -- Berichte der Geol. Ges.d. D.D. R. 7., Heft 1. pp. 67-116.

JUBELT, R. 1956a: Methodik der Erkundung silikatischer Nickellagerstätten. -- Z. Angew. Geol., t. 2. No. 8-9. pp. 339-347.

JUBELT, R. 1956 b: Entstehung und Erscheinungsweise silikatischer Nickellagerstätten. -- Z. Angew. Geol., 2. Berlin. No. 8-9. pp. 395-407.

LEUTWEIN, F. -- PFEIFFER, L. 1954: Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten geochemischer Prospektionsmethoden auf hydrosilikatische Nickelerze. -- Geologie, 3., pp. 950-1008.

LOMBARD, J. 1956: Sur la geochimie et les gisement du nickel. -- La chromique d'O. M., 24., No. 244.

MEIXNER, H. 1956: Nickelmineralisation und Stoffwecksel beziehungen zwischen Serpentingestein und Eisenspat Lagerstätten am Beispiel des Antigorits von Griesserhof bei Hirt, Kärnten. -- Carinthia II. 20. publ. spec. pp. 95-105. Festschrift.

MORRIS, D. F. C. I. 1956: The association of nickel with cinnabar. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 10., No. 5-6. pp. 322-323.

MÜLLER, R. M. 1950: Versuche zur Verwertung serpentinischer Gesteine für die Nickelgewinnung I. -- Berg- und Hüttenmann. Mhf. 95., pp. 76-79.

NICKEL, E. H. 1958: Occurrence of native Nickeliron in the Serpentine Rock of the Eastern Townships of Quebec Province, Canada. -- Bull. Soc. Geol. Amerika. No. 12. p. 1623., 69.

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., Nos. 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. Heft 9-10. pp. 237-242.

P L A T I N A

COURIUS, C. A. 1959: The bushveld igneous complex. The geology of South Africa's platinum resources. -- Platinum metals Rev. London, T. 3. No. 3. pp. 94--99.

HAHN-WEINHEIMER, P. 1958: Zur bestimmung von Edelmetallspuren in Gestein. -- Zeitschr. f. Anal. Chem. 162. Bd. 3. H. pp. 161-167.

MURARI, K. 1960: Geochemical and economic study of platinum group metals. -- J. Mines, Metals and Fuels., 8., No. 9. pp. 9-13.

R U B I D I U M

BOROVIK-POMANOVA, T. F. -- SOSEDKO, A. F. 1960: A kolai pegmatit telérek berilljének Rb tartalma. (oroszul) -- Geokhimija, No. 1. pp. 31-36.

HORSTMAN, E. L. 1937: The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 12., Nos. 1/2. pp. 1-28.

KÜHN, R. 1963: Rubidium als geochemisches Leitelement bei der Lagerstättenkündlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen. -- Neues Jahrb. f. Mineralogie. Monatsheft. Heft. 5.

TAUSZON, L. V. -- STAVROW, O. D. 1957: A Rb geokémiája granitoidokban. (oroszul) -- Geokhimija, 1. No. 8. pp. 699-703.

Ó N

BARSUKOV, V. L. 1957: The geochemistry of tin. -- Geochemistry, No. 1. pp. 41-52.

BARSUKOV, V. L. -- PAVLENKO, L. I. 1956: Granitoidok ón tartalmáról. (oroszul) -- Doklady SSSR, 109., No. 3. pp. 589-592.

KRAFT, M. 1962: Ein Beitrag zum Nachweis primärer Dispersionshöfe am Beispiel einer Zinnerkundungsbohrung im Raum Mühlleithen (Erzgebirge). -- Zeitschr. f. angew. Geol. Heft. 12. pp. 617-621.

LITTLE, W. M. 1960: Inclusions in cassiterite and associated minerals. -- Econ. Geol., 55., pp. 485-509.

OTTEMANN, J. 1940: Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. (Doktorarbeit) -- Z. angew. Mineralogie, 3., pp. 142-169.

OZEROV, I. M. 1937: A sztannometria, mint prospekciós módszer. (oroszul) -- Razved, Nedr. No. 24.

STUMPFL, E. F. 1963: Einige neue Ergebnisse zur Geochemie der Zinnlagerstätten. -- Neues Jahrb. Miner. Monatshefte, Abh. A. No. 4. pp. 88-95.

RÉNIUM

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., No. 8. pp. 1406-1413.

FLEISCHER, M. 1960: The geochemistry of rhenium Addendum. -- Econ. Geol. 55., pp. 607-609.

MORRIS, D. F. G. -- FIFIELD, F. W. 1961: Rhenium content of rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 25., No. 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., No. 4. pp. 401-404.

POPLAVKO, E. M. -- MARCHUKOVA, I. D. -- ZAK, S. Sh. 1962: A Djezkazgani telepek rénium ásványai. (oroszul) -- Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 146. pp. 433-436.

ZHIROV, K. K. -- IVANOVA, G. F. 1959: A rénium eloszlása különböző genetikai tipusu molybdenitekben. (oroszul) -- Geokhimija, No. 6. pp. 518-523.

RITKA FÖLDFÉMEK

ANDERSON, A. L. 1958: Genetic aspects of the monazite and columbium bearing rutile deposits in northern Lemli Country Idaho. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 62., No. 12. p. 1530.

BORODIN, L. S. -- BARINSZKIJ, R. L. 1961: A ritka földfémek összetétele az ultrabázikus kőzetek pyroklorjában és a karbonatitokban. (oroszul) -- Geokhimija, No. 6. pp. 486-492.

GERASZIMOVSZKIJ, V. I. 1959, 1960: Geochemistry of Rare Earth Elements. -- Intern. Geol. Rev., 1., pp. 72-79. és Z. f. Angew. Geol. Bd. 6. H. 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. No.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., No. 1. p. 70.

HEINRICH, E. W. 1958: Economic Geology of the Rare-Earth Elements. -- Mining Mag. (London) No. 5. pp. 265-273.

HEINRICH, E. W. és munkatársai, 1960: Relationships between geology and composition of some pegmatitic monazites. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 19., No. 3. pp. 222-231.

LIAKHOVICH, V. V. -- BARINSZKIJ, R. L. 1961: A granitoidok járulékos ásványainak ritka földfém tartalma. (oroszul) -- Geokhimija, No. 6. pp. 467-479.

LUDWIG, G. -- VOLLBRECHT, K. 1957: Die allgemeinen Bildungsbedingungen der litoralen Schwermineralkonzentrate. -- Geologie, Jahrg. 6. Heft. 3.

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, No. 4. pp. 333-341.

TAYLOR, S. R. 1960: The abundance of the rare earth elements in relation to their origin. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 19., pp. 100-112. No. 2.

GERMÁNIUM

BREGER, I. A. -- SCHOPF, J. M. 1955: Germanium and uranium in coalified wood from upper Devonian black shale. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 7., Nos. 5/6. pp. 287-293.

GOLDSCHMIDT, V. M. -- PETERS, C. 1933: Zur Geochemie des Germaniums. -- Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math-Phys. Klasse. p. 141.

SZKANDIUM

BORISENKO, L. F. 1959: A szkandium eloszlása az eruptiv kőzetekben az SSSR néhány masszivumában. (oroszul) -- Geokhimija. No. 7. pp. 623-627.

BORISENKO, L. F. 1963: Scandium, its geochemistry and mineralogy. -- The Consultans Bureau Enterprises New-York.

FRYKLUND, V. C. -- FLEISCHER, M. 1963: The abundance of scandium in volcanic rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 27., No. 6. pp. 643-664.

KALENOV, A. D. 1959: Types génétiques des gisements de scandium et leur importance industrielle. -- Prospection et Protection du Sous-Sol. No. 6. pp. 1-4.

KALENOV, A. D. 1961: A szkandium dúsulásának néhány sajátsága. (oroszul) -- Geokhimija. No. 3. pp. 243-250.

LEBEDEV, V. I. 1961: A Sc koncentrálódás egyik tényezője. (oroszul) -- Vestn. Leningr. Univ., 16., No. 24. ser. Geol. i. Geograph. No. 4. pp. 137--139.

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) -- Geokhimija No. 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., No. 5. pp. 499-527.

DAVIDSON, D. F. 1963: Selenium in some oxidized sandstone-type uranium deposits. -- U. S. Geol. Surv. Bull. No. 1162. C. 33. p.

LEUTWEIN, F. -- STARKE, R. 1957: Über die Möglichkeit der geochemischen Prospektion auf Selen, untersucht am Beispiel des Kupferschiefers und des Tilkeröder Erzbezirks. -- Geologie, 6. H. 4. pp. 349-378.

LUTTRELLE, 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.

MOGAROVSZKIJ, V. V. 1963: A Re és Se viszonya a Kadzharan-telep molibdenitjében. (oroszul) -- Geokhimija, No. 6. pp. 566-569.

PALEJ, J. P. 1957: Termés szelén dúsulás a pirites ásványok oxidációs zónájában. (oroszul) -- Geokhimija. No. 7.

ROCKENBAUER, W. 1960: Zur Geochimie des Selens in ostalpinen Erzen. -- Tschermaks Min. Petr. Mitt. t. 7. No. 3. pp. 149-185.

SARGENT, J. D. 1955: Selenium. -- U. S. Bur. Mines. Inf. Circ. 7690. p. 25.

TISCHENDORF, G. 1959: Zur Frage der Bildung von Selenanreicherungen auf Lagerstätten. -- Neue Hütte, Berlin. t. 1. pp. 19-21.

TISCHENDORF, G. 1959: Zur Genesis einiger Selenidvorkommen, insbesondere von Tilkerode in Harz. -- Freiberger Forsch. H. C. 69.

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.

GINSZBURG, A. J. 1956: Certain features of the geochemistry of tantalum and types of tantalum enrichment. -- Geochemistry, No. 3.

KUZMENKÓ, N. V. 1961: A csillámok szerepe a tantal koncentrációban. (oroszul) -- Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 140., No. 6., p. 1411.

T E L L U R

DENNIS, W. H. 1962: Tellurium, its recovery properties and uses. -- Mining. Mag., 106., No. 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 tellur megjelenési módja és eloszlásának sajátságai a szulfidos ásványokban. (oroszul) -- Geokhimija. No. 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., No. 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, szinképelemzési eljárással. (oroszul) -- Geokhimija. No. 1. pp. 31-36.

BROOKS, R. R. -- AHRENS, L. H. 1961: Some observation on the distribution of thallium, cadmium and bizmuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 23., Nos. 1/2. pp. 100-115.

DUNIN, E. A. -- BARKOVSZKAJA, I. 1961: Tl a kaukázus érceiben és ásványaiban. (oroszul). -- Geokhimija, 8. pp. 684-692.

IVANOV, V. V. 1959: Tallium az Ural endogén telepeiben. (oroszul) -- Dokl. Akad. Nauk. SSSR. t. 112. No. 5. p. 883.

IVANOV, V. V. 1959: A tallium sajátságai különböző koru érclelőhelyeken. -- Ritka elemek Intézete Munkái 3.

IVANOV, V. V. -- VOLGIN, V. Ju. 1959: A tallium geokémiájának néhány vonása és lelőhelyeinek tipusai. -- Ritka elemek Intézete Munkái 3.

MORRIS, D. F. C. -- KILLICK, R. A. 1960: Silver and thallium contents of rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 19., No. 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. Vol. 2. pp. 164-211.

VOSKRESENSZKAJA, N. T. 1959: Adatok a Tl és Rb geokémiájához eruptiv kőzetekben. (oroszul) -- Geokhimija, No. 6. pp. 495-504.

ZLOBIN, B. I. 1958: A Tl geokémiája alkáli kőzetekben. (oroszul) -- Geokhimija.,5.

URÁN, TÓRIUM

ADLER, H. A. 1963: Concepts of genesis of sandstone-type uranium ore deposits. -- Econ. Geol., 58/6., pp. 839-852.

ADAMS, J. A. S. 1955: The uranium geochemistry of Lassen volcanic National Park, California. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 8., No. 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.

BALLARD, Th. -- COUKLIN, Qu. E. 1955: The uranium prospector's guide. -- New-York.

BELL, K. G. 1963: Uranium in carbonate rocks. -- U. S. Geol. Surv. No. 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. t. IV. No. 4. pp. 602-606.

EVERHART, D. L. 1954: Origin of Uranium deposits; a progress report. -- Mining Engineering, 6., No. 9. pp. 904-907.

FRONDEL, J. W. -- FLEISCHER, M. 1955: Glossary of uranium and thorium minerals. -- Geol. Surv. Circular. 1009. F.

FÖLDVÁRI A. 1948: A magyarországi radioaktiv anyagkutatás földtani és kőzettani vonatkozásai. -- M. Á II. Földt. Int. Évi Jel. X. B. 35-54.

FÖLDVÁRI A. 1952: Geochemistry of radioactive substances contained in the Mecsek Mountains. -- Acta Geol. I. pp. 37-48.

GRANGER, H. C. -- ROUP, R. B. 1962: Reconnaissance study of uranium deposits in Arizona. -- U. S. Geol. Surv. (Washington) Bull. No. 1147-A. p. 54.

GRIMBERT, A. 1964: La prospection géochemie de l'Uranium. -- Chronique des Mines d'O. M. No. 326. p. 32.

HARLESS E. 1962: Zur Bildung von hydrothermalen Uranlagerstätten. -- Zeit. angew. Geol. B., 8., H. 9. pp. 480-481.

HARSHMAN, E. N. 1962: Alteration as a guide to uranium ore, Shirley basin, Wyoming. -- U. S. Geol. Surv. prof. Pap. No. 450-D. pp. 8-10.

HEIDE, F. 1961: Über den Urangehalt der Tektite. -- Acta Geol. VII. 1-2. pp. 105-107.

HEIER, K. S. 1963: Uranium, thorium and potassium in eclogitic rocks. -- Geochim.Cosmochim. Acta, 27., No. 8. pp. 849-860.

HEINRICH, E. W. M. 1956: Radioactive pegmatite deposits. -- Canadian Mining Journal.

JEDWAB, J. 1962: Dégâts radioactifs naturels dans des matériaux asphaltiques uranifères. -- Bull. Soc. Belg. Géol. Paleontol. Hydrol. t. LXXI. No. 3. pp. 487-496.

JOBIN, D. A. 1962: Relation of the transmassive character of the sedimentary rocks of the Colorado Plateau to the distribution of uranium deposits. - U. S. Geol. Surv. Washington Bull. No. 1124. p. 151.

LOUW, J. D. 1954: Geological age determinations Witwatersrand uraninites using the lead isotop method. -- Trans. Geol. Soc. S. Afr. LVII. pp. 1-22.

MIHOLIČ, S. 1954: Genesis of the Witwatersrand gold-uranium deposits. -- Econ. Geol. 49. pp. 537-540.

NEL, L. T. 1959: Uranium and thorium in the Union of South Afrika. -- Chronique des Mines d'O. M. 27., No. 279. pp. 325-331.

ROBERTSON, D. S. 1962: Thorium and uranium variations in the Blind River ores. -- Econ. Geol., 57., No. 8. pp. 1175-1184.

ROSHOLT, J. N. 1961: Late Pleistocene and recent accumulation of uranium in ground water naturated sandstone. -- Econ. Geol., 56., No. 2. pp. 423-430.

ROUBAULT, M. 1958: Geologie de l'Uranium. -- Paris.

SZALAY S. -- FÖLDVÁRI A. 1951: A kőzetek radiológiai vizsgálata. -- MTA. Mat. Term. Tud. Osztály Közleményei I. kötet, 1. sz., pp. 60-72.

ROGERS, J. J. -- RICHARDSON, K. A. 1964: Thorium and uranium contents of some sandstones. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 28., No. 12. pp. 2005-2012.

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. -- Geol. Surv. Bull. No. 1107. B.

DURAND, G. 1958: Contribution à l'étude du gîte de vanadinite d'Herival. -- Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. Paris No. 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 deposits. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 15., No. 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. -- STEWART, J. H. 1961: Copper, vanadium and uranium deposits in sandstone-their distribution and geochemical cycles. -- Econ. Geol. 56., No. 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 Plateaus. -- Amer. Miner. 38. pp. 1251-1265.

GREGOROVICZ, Z. 1959: Die geochemische Kennzahl V/Ni der Erdöle des Karpatenvorlandes. -- Acta Geol. Ac. Sci. Hung. VI. 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., No. 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, t. 244. No. 13. pp. 1799-1801.

NICOLINI, P. 1960: Recherches bibliographiques sur la géologie du vanadium. -- Chronique des Mines d'O. M., 28. No. 291. pp. 3-37.

POMMER, A. M. 1957: Reduction of quinquevalent vanadium solutions by wood and lignite. -- Geochim. Cosmochim. Acta., 13., No. 1. pp. 20-28.

SCHNEIDERHÖHN, H. 1949: Das Vorkommen von Ti, V, Cr, Mo, Ni und einigen anderen Spurenelementen im deutschen Sedimentgesteinen. -- Neues Jahrb. Abt. A. Heft. 1-3: pp. 50-72.

SCHNEIDERHÖHN, H. 1929: Das Otavi-Bergland und seine Erzlagerstätten. -- Zeitschr. f. prakt. Geol. p. 115.

SHAVE, D. R. 1962: Localization of the uranmineral belt by sedimentation. -- U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. No. 450-C. pp. 6-8.

WEEKS, A. D. -- ROSS, D. R. -- MARVIN, R. F. 1963: The occurrence and properties of barnesite $Na_2V_6O_{16}.3H_2O$, a new hydrated sodium vanadate mineral from Utah. -- Amer. Miner., 48., No. 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., No. 4. p. 16.

W O L F R A M

BYERS, F. M. -- SAINSBURY, C. L. 1956: Tungsten Deposits of the Hyder District Alaska. -- Geol. Surv. Bull. 1024-F. pp. 123-140.

CHAURIS, L. -- LOUGNON, I. -- MOUSSU, R. 1959: Présence de scheelite et de molybdénite dans le granite de Flamanville et son auréole de contact. -- C. R. Ac. Sci. Paris. t. 249. No. 17. pp. 1691-1692.

CHAURIS, L. -- MOUSSU, R. 1958: Indices de wolfram, de cassitérit et de bismuth natif dans la région de Saint-Renan (Finistère). -- C. R. Ac. Sci. Paris, t. 246. No. 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., No. 7. pp. 1238-1249.

GEFFREY, P. G. 1959: The geochemistry of tungsten with special reference to the rocks of the Uganda Protectorat. -- Geochim. Cosmochim. Acta, 16., No. 4. pp. 278-295.

GEFFROY, J. 1952: Présence du tungstène et du bismuth dans les indices minéralisés de Ribao. -- Soc. Géol. France, C. R. No. 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. t. 243. No. 18., p. 1336.

HUMPHREY, F. L. -- WYATT, M. 1958: Scheelite in feldspathized granodiorite at the Victory Mine, Gabbs, Nevada. -- Econ. Geol., 53., No. 1. pp. 38-64.

KURDJUKOW, A. A. -- FEIRER, K. 1963: Scheelitvererzung in Skarnen des Exocontaktes des Bergener Granitmassives. -- Zeitschr. angw. Geol. B. 9. H. 2. pp. 57-61.

LI, K. -- WANG, C. J. 1955: Tungsten: its History, Geology, oredressing, Meallurgy, Chemistry, Analysis, Applications and Economics. -- American Chemical Society. monogr. No. 94. (3rd edit)

MUKHERJEE, N. R. 1955: Geochemical exploration for tungsten, a simplified field technique. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 66., No. 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. t. 8. No. 9. pp. 339-404.

ZESCHKE, G. 1959: Neue und vermutete Wolframvorkommen im West-Himalaya. -- Neues Jb. Min. Monatschr. pp. 121-133.

C I R K Ó N I U M

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.

CHAO, E. C. T. -- FLEISCHER, M. 1960: Abundance of Zirconium in igneous rocks. -- International Geological Congress. 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., No. 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., No. 1. pp. 38-50.

LARSEN, L. H. -- POLDERWAART, A. 1955: Statistical analysis of zircons in rocks. -- Bull. Soc. Geol. Amer., 66., No. 12. pp. 1588-1589. part. 2.

LARSEN, L. H. -- POLDERWAART, 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.

UNGETHÜM, H. 1961: Bestimmung des Zirkoniums in rezenten Seifen, Kaolinen, Schwermineralkonzentraten und anderen natürlichen Rohstoffen. -- Zeitschr. angw. Geol. B. 7. H. 8. pp. 422-426.

ZIMMERLE, W. 1963: Eine Anreicherung von Zirkon und Monazit in der Kontaktzone des Rattlesnake-Granits, Südkalifornien. -- Neues Jb. Miner. Abh. Band 100., Heft. 2. pp. 164-184.

TARTALOM

Bevezetés 3
I. A ritka elemek általános jellemzése 4
1. A ritka elemek földkéregbeli gyakoriságának újabb adatai 9
2. A ritka elemek eloszlására vonatkozó megfigyelések 17
II. A ritka elemek és nyomelemek dúsulásának tényezői 22
1. Izomorf helyettesítés 22
2. Adszorpció 31
3. Ritka elem dúsulás szerves anyagokban 37
4. Kémiai reakciók okozta dúsulás 41
5. A dúsulás mechanikai tényezői 45
III. A jelentősebb ritka elem dúsulások megismerése 46
1. Magmás folyamatokhoz kapcsolódó ritka elem dúsulások 46
a. A savanyu magmás kőzetekben dúsuló ritka elemek 46
Litium 47
Berillium 56
Bór 67
Rubidium 72
Cézium 75
Niobium és tantál 77
Cirkónium és hafnium 85
Molibdén 90
Rénium 97
Ón 100
Wolfram 105
Ritka földfémek és szkandium 111
Uránium és tórium 122
b. Az utómagmás (főleg hidrotermális) ércesedéssel kapcsolatos ritka fém dúsulások 138
Gallium 139

Germánium 143
Indium 148
Tallium 151
Kadmium 153
Bizmut 156
Szelén 159
Tellur 162
c. A bázisos kőzetekben dúsuló ritka elemek 164
Vanádium 164
Nikkel 168
Kobalt 175
Platinafémek 181
2. Az üledékes fázisban dúsuló ritka elemek 184
a. Mechanikai tényezők hatására keletkezett ritka elem dúsulások 184
b. A ritka elem dúsulások kémiai és kolloid kémiai tényezői 189
Ritka elem dúsulás agyagos üledékekben 189
Litium 191
Bór 192
Vanádium 192
Króm 194
Nikkel 194
Kobalt 195
Gallium 195
Szelén 195
Molibdén 196
A bauxit és mangánérc ritka elemei 197
Karbonátos üledékek ritka elem dúsulásai 198
Az evaporitok ritka elemei 199
c. Ritka elem dúsulás szerves eredetű üledékekben 201
A kőszenekben dúsuló ritka elemek 206
A kőolajhamukban dúsuló ritka elemek 210

Ritkafém dúsulások egyéb szerves eredetü képződményekben 213
Üledékes képződmények ritka elem prospekciójának általános irányelvei 216
Idézett és felhasznált irodalom 220
Általános geokémiai irodalom 220
Egyes ritka elemekre vonatkozó irodalom 235
Bór 235
Berillium 236
Bizmut 238
Kadmium 239
Cézium 240
Kobalt 240
Króm 241
Gallium 241
Germánium 242
Hafnium 243
Indium 243
Lítium 244
Molibdén 245
Niobium 246
Nikkel 247
Platina 249
Rubidium 249
Ón 249
Rénium 250
Ritka földfémek 251
Germánium 252
Szkandium 252
Szelén 253
Tantál 254
Tellur 254
Tallium 255

Urán, tórium 256
Vanádium 258
Wolfram 259
Cirkónium 260

Felelős kiadó: Dr. Fülöp József igazgató

Sokszorositotta: M. Áll. Földtani Intézet
Sokszorositó részleg vezetője: Balogh Ernő
Készült: Rotaprint eljárással 300 pl-ban
Engedélyszám: 853-4932/967