

A Kritikus Nyersanyagok Maraton Adatgyűjteményéből

3. Átmeneti fémek, alkáliföldfémek, félfémek

From the Critical Raw Materials Marathon data collections

3. Transition metals, alkali earth metals, semimetals

MÁDAI FERENC PhD, egyetemi docens, intézetigazgató

Miskolci Egyetem

EVANE CESAR JOAO DE CUÑHA, PhD-hallgató, ABDUSSALAM
AUWAL, MSc-hallgató, TAMMAM ALBAINE, MSc-hallgató, MOHAMED
AHMAD ABD EL HADI BADAWI, PhD-hallgató, NÉMETH NORBERT
PhD, egy. docens, FÖLDESSY JÁNOS professzor emeritusz

TEKH Szakkollégium, Miskolci Egyetem

A tanulmány az EU-ban kritikusnak minősített nyersanyagok közül néhány fontos félfém és átmeneti fém, valamint két alkáliföldfém helyzetét foglalja össze teleptani előfordulási típusok, globális és európai készletek szempontjából. Míg a kiválasztott félfémek és átmeneti fémek esetében a cél ezek előállítására fém alapanyagként, addig a két alkáliföldfém esetében ezeket nemfémes ásványi nyersanyagként – barit, cölesztin – igényli a gazdaság. A cikkben kitérünk a tárgyalt kritikus nyersanyagok magyarországi ismerettségére, nyersanyagpotenciáljára is.

Kulcsszavak: As, Sb, Bi, Sr, Ba, V, W, Nb, Ta, kritikus és stratégiai nyersanyagok, zöld átállás

This article summarizes the status of some important metalloids and transition metals, as well as two alkaline earth metals, from the group of raw materials classified as critical in the EU. These CRMs are discussed from the perspective of deposit types, global and European reserves. While the goal for the selected metalloids and transition metals is to produce them as metal raw materials, the two alkaline earth metals are required by the economy as non-metallic mineral raw materials – barite, celestine. The article also addresses the knowledge and raw material potential of the discussed CRMs in Hungary.

Keywords: As, Sb, Bi, Sr, Ba, V, W, Nb, Ta, critical and strategic raw materials, green transition

1. Introduction

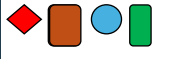

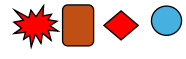








A Miskolci Egyetem Műszaki Föld- és Környezetudományi Karának Természeti Erőforrások Kutatása és Hasznosítása TEKH Szakkollégium 2024-es munkatervében az EU Kritikus Nyersanyagok rendeletének szellemében [1] (Critical Raw Materials Act, CRMA) épül, amelyet 2024. márciusban fogadott el az EU Bizottsága. A szakkollégiumban tevékenykedő hallgatók részben általános, részben hazai információkat dolgoznak fel oktatók irányításával.

A cikksorozatban összefoglaljuk az EU 2023-as kritikus nyersanyaglistáján szereplő, különböző stratégiai és kritikus fémekről szóló ismereteket. A kritikus nyersanyagok (CRM-ek) közé tartoznak átmeneti fémek, félfémek, valamint alkáliföldfémek ipari ásványai is, melyek geológiai forrásai általában magmás vagy üledékes kőzetekhez kapcsolódnak. Az

információk részben a korábbi CriticEl projekt adataira épülnek [2]. Ahol lehetséges, ezeket frissítettük és részletesebb európai információkkal egészítettük ki. A rövid összefoglalók nyilvánosan elérhető adatokra építve mutatják be a CRM-ek földtani, kémiai és technológiai jellemzőit, amelyek szándékaink szerint az érdeklődő olvasók, kutatók és szakmai felhasználók számára szolgálnak majd hasznos információval. Az ismertetéseket adatlapok kísérik, amelyek további részletesebb információt tartalmaznak az egyes nyersanyagokról. A hivatkozott előfordulások adatlapjai folyamatosan készülnek, a kész anyagok megtalálhatók a TEKH Szakkollégium weboldalán [3].

1.1. Az információ forrásai

Az adatgyűjtés során két fő jelentéssorozatot használtunk: elsődleges információforrásként a SCREEN

V⁵⁺ 23 Vanádium-ion mint vanadát <i>m</i> = 50,942 <i>r</i> = 0,59 	Nb⁵⁺ 41 Nióbbium-ion <i>m</i> = 92,906 <i>r</i> = 0,70 	Ta⁵⁺ 73 Tantál-ion <i>m</i> = 180,948 <i>r</i> = 0,73 	W⁴⁺ 74 Wolfrám-ion <i>m</i> = 183,84 <i>r</i> = 0,64 	W⁶⁺ 74 Wolfrám-ion mint wolframát <i>m</i> = 183,84 <i>r</i> = 0,68 
 Egyszerű oxidokat képező kationok  Talajban és reziduális üledékekben dúsuló ionok  Anion komplexeket képező kationok	 Meteoritok Ca-Al-gazdag zárányaiban dúsuló ionok  Legalább néhány gerinces élőlény táplálkozásához nélkülözhetetlen ionok  Egyszerű szulfidokat képező kationok			

1. ábra. A vanádium, nióbbium, tantál és wolfrám különböző geokémiai megjelenési formái és tulajdonságai [9]. *m*: atomtömeg, *r*: ionrádiusz

projekt eredményeként született adatlapokat vettük alapul [4], és kiegészítettük ezt az USGS Mineral Commodity Summaries [5, 6] legfrissebb információival. A földtani jellemzéshez is két fő forrást használtunk: az USGS Mineral Deposit Models sorozatot [7] és Dill (2010) alapos áttekintését [8].

Az összefoglaló másik ágaként folyamatosan elkészítjük a hazai CRM-dúsulások szisztematikus leírását. Ezeket a rövid leírásokat adatlapokban szerkesztjük, amelyek tartalmazzák az előfordulások legfontosabb jellemzőit, valamint további linkeket, amelyek a részletesebb adatokat tartalmazó publikációkra, jelentésekre mutatnak. Minden nyersanyagtípust tárgyaló bekezdés végén hivatkozást találhatunk a vonatkozó magyarországi előfordulások adatlapjaira. Azok az előfordulások, amelyek részletesebb adatokat tartalmaznak, irányítószámukkal vannak jelölve a szövegben, például *8400 Ajka*. Ennek ismeretében az adatlapok (a fájl neve az irányítószám) szintén megtalálhatók és letölthetők a weboldalunkról.

2. Átmeneti fémek

Az átmeneti fémek a periódusos rendszerben a 3–12. csoportba tartozó elemek, melyek több oxidációs számmal rendelkezhetnek, komplex ionokat is képeznek, gyakran paramágnesesek. Az átmeneti fémek csoportja 40 elemet tartalmaz, többek között a nemesfémeket és a ritkaföldfémeket is.

Ebből a csoportból az EU (2023-as) CRM-listáján számos elem szerepel. Kritikus nyersanyagként: szkandium, nehéz ritkaföldfémek, könnyű ritkaföldfémek, titán, hafnium, vanádium, nióbbium, tantál, wolfrám, kobalt. Stratégiai nyersanyagként: mangán, réz és nikkel. E széles spektrumból a cikkben négy elemet emelünk ki: V, Nb, Ta és W.

A V, Nb és Ta a periódusos rendszer 5. csoportjának elemei, így számos tulajdonságban hasonlítanak

egymásra. Ásványokban 5+ vegyértékkel kationokként jelennek meg, ami a vanádium esetében ez komplex anionként (VO_4^{3-}) alkot vanadátásványokat. Az 5+ ionok ionrádiusza a Nb és Ta esetében igen közeli, ezért ezek oxidokban egymást könnyen helyettesítik. A wolfrám 6+ kationként a vanádiumhoz hasonlóan komplex aniont (WO_4^{2-}) képez wolframátásványokként, de szulfidokban megjelenhet 4+ kationként is.

Elektronszerkezet szerint a V^{5+} , Nb^{5+} és Ta^{5+} , valamint a W^{6+} a kemény, vagy A-típusú kationok közé tartozik, melyeknél a külső elektronhéj zárt. Ezek az ionok oldatokban, olvadékokban oxigénnel komplex anionokat, illetve oxidokat képeznek. Ezek ásványai málláskor a reziduális üledékekben dúsulnak [9].

A vanádium, nióbbium, illetve wolfrám megjelenik V^{4+} , V^{3+} , Nb^{4+} , Nb^{3+} , illetve W^{4+} kationként is, ahol a külső elektronhéjon 1-2 elektron van. Ekkor ezek az ionok oxigénnel vagy kénnel képeznek koordinációt.

2.1. Vanádium (V)

A vanádium fém 2017 óta szerepel az EU kritikus nyersanyagok listáján. Elsősorban fémötvözetek, különösen a nagy szilárdságú acél és repülőtechnikai ötvözetek gyártásában használják. Másodlagos alkalmazásai közé tartozik a kémiai iparban katalizátorként, valamint kerámiákban, üvegekben és pigmentekben való felhasználása.

Földtani előfordulások

Az ércek négy fő lelőhelytípushoz kötődnek:

- Vanádiumtartalmú titánmagnetit (VTM),
- Homokkőben található vanádium (SSV),
- Agyagpalához kötődő vanádium,
- Vanadátlelőhelyek.

Természetes szénhidrogén- és széntelegek is tartalmazhatnak kiugró koncentrációjú vanádiumot. A

vanádium jelenléte a Föld kérgében mérsékelt, átlagos felső kéregbeli koncentrációja 97 ppm [10], viszont ércnek 0,7–1,5% V_2O_5 tartalommal minősíthető. Jelentős vanádiumdúsulás jelentkezik foszfát-, bauxit-tercekb.

Az oxidos vanádiumérccek fő gazdaásványa a vanádiumtartalmú magnetit, gabbrótestekben. Mintegy 65 ásvány tartalmaz vanádiumot, de a fő ércásványok a magnetit (Fe_3O_4) és az ilmenit ($FeTiO_3$) (elsősorban VTM lelőhelyeken), egyes lelőhelyeken előfordul a patronit (VS_4), a vanadinit [$Pb_5(VO_4)_3Cl$] és a karnotit [$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$] is.

Az előállított vanádium fém mintegy 70%-a a vas-kohászat mellékterméke, 30%-a pedig önálló vanádiumérccek feldolgozásából származik. A leggyakoribb piacon szereplő végtermékek a 98%-os vanádium-pentoxid pehely és az FeV ferro-vanádium ötvözet.

Globális források és készletek

A fő ércbányászó országok Kína, Dél-Afrika, Oroszország, Brazília.

EU-források és -készletek

Az EU-ban vanádium ásványvagyont Finnországban, Svédországban és Lengyelországban ismert. Vanádium fémre vonatkozó becslés szerint a teljes ásványvagyont 7,8 Mt, ebből mintegy 5 Mt következtetett és 2,8 Mt felderített, illetve részletesen megkutatott vagyon. A lelőhelyek közül jelentősebbek a finn Koitelainen UC és a Terrafame lelőhely, a lengyel Krzemianka, valamint a svéd Haggan és Hörby (főként titántartalmú vasérc) lelőhelyek. A European Mineral Yearbook adatokat nyújt Ukrajnára vonatkozóan is (15 500 tonna V_2O_5 a vanádiumércsekben) [11].

Nyersanyag-ártrend

A vanádium ára elsősorban az acélpiacon ingadozásokhoz kapcsolódva erősen ingadozik, a V_2O_5 átlagára 20 USD/kg volt 2022-ben [6].

Magyarországi előfordulások

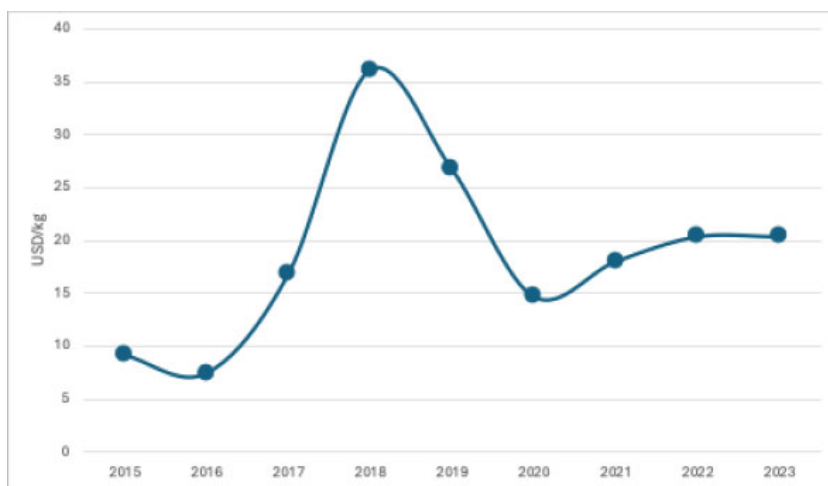
Nem ismert a megkutatott és a nyilvántartott vanádium-ásványvagyont. Számos földtani környezet tartalmaz vanádiumdúsulásokat. A 3323 Szarvaskő titánmagnetit lelőhelye gazdaságilag hasznosítható minőségű V_2O_5 -tartalommal rendelkezik (0,14–0,32%), magas TiO_2 -tartalommal (4–14%) és mérsékelt magas Co-dúsulással. Magyarország bauxitjai jelentős vanádiumtartalommal rendelkeznek (8452 Halimba, 8418 Nyírad, 8082 Gánt, 7822 Nagyharsány). Halimbán az átlagos vanádiumtartalom 590 ppm, a maximumok 850 ppm körül mozognak. A magas vanádiumtartalom itt szintén magas titán- (2–4% TiO_2) dúsulással társul. Fekete palához kötődő U-V-Cu indikáció ismert az Uppony és Szendrő paleozoikus alacsony fokú metamorf egységeiben, ahol Cu-vanadát ásványt (volborthit) sikerült kimutatni (3622 Dédestapolcsány). Melléktermékként vehető figyelembe V-tartalom a mecseki uránérccek esetében 7673 Kővágószőlősen (átlagosan 0,36% V és >1% V maximumok, 0,6% V az U-koncentrátumokban). Anomális V-tartalom (ugyanilyen anomális U-tartalommal együtt) ismert a kréta kori barnaszénben 8400 Ajkán (max 0,14% V) és az eocén kori barnaszénben 8052 Bakonycsernyén.

2.2. Nióbium (Nb)

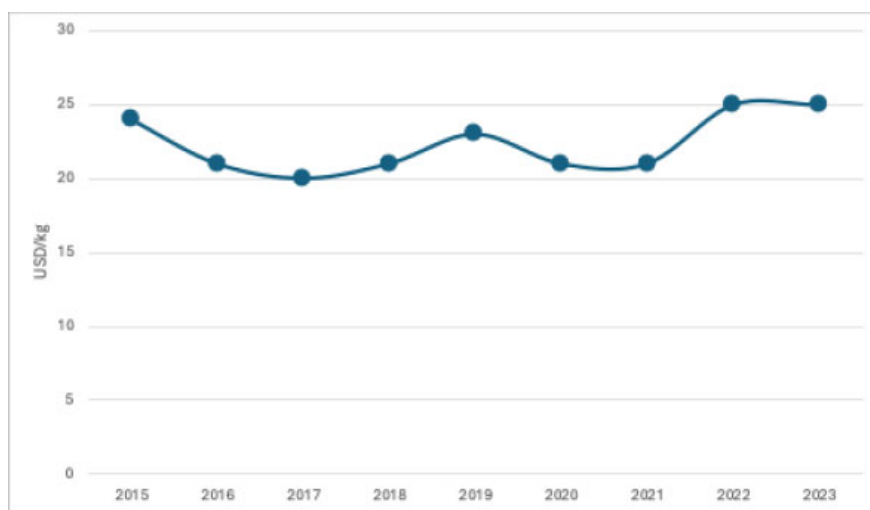
A nióbium 2011 óta szerepel folyamatosan az EU kritikus listáján. Főként nagy szilárdságú acélötvözetekhez használják fel ferronióbium ötvözet formájában.

Földtani előfordulások

A Nb-ércetek többségben alkáli magmatitokhoz (főként gránitokhoz) és karbonatitokhoz kapcsolódnak elsődleges magmás ércesedés ásványaként (pegmatit ércetek), illetve másodlagos reziduális vagy torlatüledékeként. Ez utóbbiak iparilag jelentősek, mivel a Nb a legtöbb geokémiai környezetben immobilis marad, és a nehézásványokban halmozódik fel.



2. ábra. A vanádium-pentoxid világpiaci árának változása 2015–2023 között [5, 6]



3. ábra. A ferrónióbium világpiacon árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

Az ércásványokban a Nb szinte mindig együtt fordul elő a tantállal, amely könnyen helyettesíti a Nb-t hasonló elektronszerkezete és nagyon hasonló ionrádiusza miatt. A fő ércásványok a kolumbit ($\text{Fe}^{++}\text{Nb}_2\text{O}_6$) és a tantalit ($\text{Fe}^{++}\text{Ta}_2\text{O}_6$) (együttesen: coltanérc) Emellett a nióbium helyettesítheti a titánt is, például ilmenitben vagy rutilban.

Globális források és készletek

A legnagyobb regisztrált készletek Braziliában találhatók (16 000 t Nb fém). Jelentős előfordulások találhatók még Kanadában (1600 t) és az USA-ban (170 t), valamint számos afrikai és ázsiai országban, ahol a készletek adatai nem nyilvánosak. Az éves globális elsődleges nióbiumfém-termelés körülbelül 83 000 tonna (2023), amelyet Brazília (75 000 tonna) ural, ezt követi Kanada (7000 tonna), valamint kisebb mértékben Kongó, Ruanda és Oroszország.

EU-források és -készletek

Európában nincsenek ismert Nb-lelőhelyek, bár számos kőzetben található Nb-ásványok. Ásványvagyongként nyilvántartják Finnországban (Jokikangas, Katajakangas és Kontioaho lelőhelyek, 13 000 t Nb_2O_5), Franciaországban (Tréguennec, 1860 t Nb_2O_5) és Portugáliában (Almendra, 350 t Nb_2O_5) [4].

Nyersanyag-ártrend

Az érceket Nb-oxidokká vagy ferróniobiummá dolgozzák fel; ez utóbbi a legfontosabb nióbium-alapanyag. Az ára az elmúlt évtizedben kevésbé ingadozott, körülbelül 25 000 USD/t nióbium fém körül mozogva.

Magyarországi előfordulások

Magyarországon Nb-dúsulásokat és Nb-t tartalmazó ásványok előfordulását észleltek a Mecsek hegység

fonolitjában (7349 Szászvár, Szamár-hegy, átlagosan 169 Nb ppm, magas Ta-, TREE (összes ritkaföldfém-tartalom) [12], a Keleti Mecsek kőszeneiben (7351 Máza, a hamuban 1000 ppm maximum, magas Ta, TREE) [13], a Velencei-hegységben a gránit és alkáli intrúziókhoz kapcsolódó erekben és telérekben (8092 Pátka, max. 408 ppm, magas TREE) és a Bükk hegység metasomatikus metavulkanitjaiban és sziliklasztos metaszedimentjeiben (3517 Miskolc, Lillafüred, Ti, TREE dúsulással) [14].

2.3. Tantál (Ta)

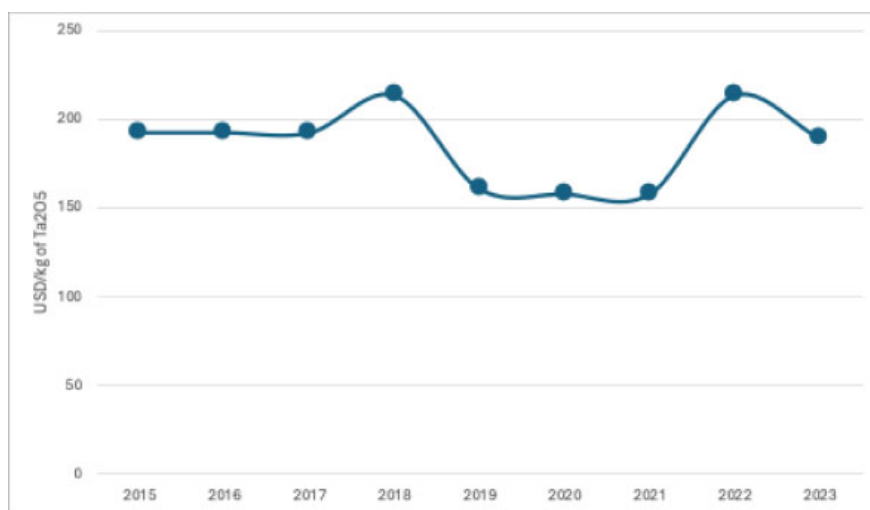
A tantál 2011 óta szerepel az EU kritikus nyersanyagok listáján [15]. Gyakran együtt fordul elő a nióbiummal. A fémet főként kondenzátorokhoz és más elektronikai alkatrészekhez használják, valamint szuperötvezetekhez a repülőgépiparban.

Földtani előfordulások

Érci az előzőekben a nióbiumnál leírt környezetekben, azzal kapcsolódva fejlődtek ki. A tantál gyakran ónnal (kassziterit) is társul a torlatos lelőhelyekben. Az érceken a Ta-koncentráció általában 1-2 nagyságrenddel kisebb a nióbiumnál. A fő ércásványok itt is a kolumbit és a tantalit. Emellett a Ta helyettesítheti a titánt is, például ilmenitben vagy rutilban. Az érceket Ta-oxidokká vagy kálium-fluorotantalláttá dolgozzák fel hidrofluorsavval végzett kivonási folyamaton során.

Globális források és készletek

A legnagyobb ismert készletek Kínában, az USA-ban és Braziliában találhatók. Az éves bányászott tantál-fém-termelés össz mennyisége körülbelül 2400 tonna (2023). Az afrikai országok (Kongó: 980 t, Ruanda: 520 t) és Brazília (360 t) a legnagyobb termelők [6].



4. ábra. A tantál-pentoxid (tantalit ércben kg Ta₂O₅-ra vonatkoztatva) világgpiaci árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

EU-források és -készletek

Európában egy működő tantálérclelőhely ismert, a Penouta bánya Spanyolországban, amelyik 2022-ben kezdett el termelni (első 8 hónapban 30 t NbTa-dúsítvány). Dúsulások Európában számos más országban ismertek: Finnország, Svédország, Portugália, Spanyolország, Franciaország, Németország, Csehország, Románia.

Nyersanyag-ártrend

Az utóbbi 10 évből a tantalit ércre vonatkoztatott információ alapján a tantál ára aránylag stabil. A tantalit T₂O₅-re vonatkozó 2023-as becsült, átlagos ára 190 USD/kg volt [6].

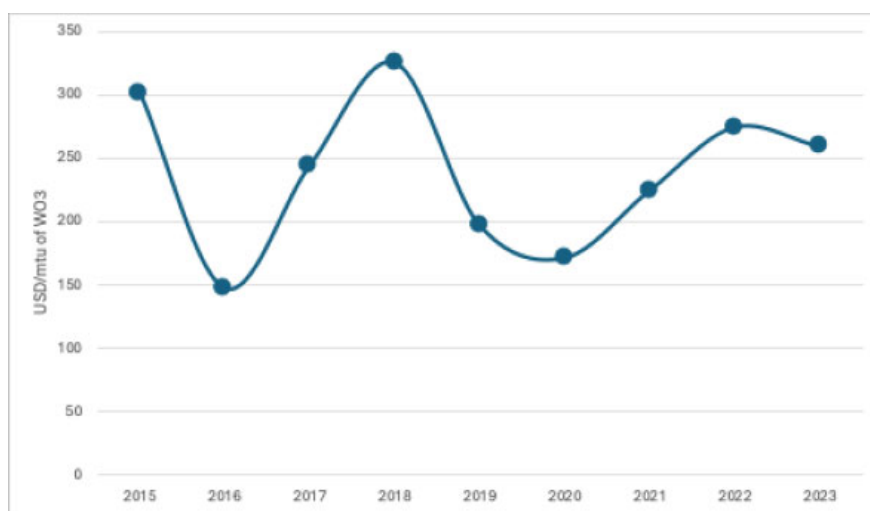
Magyarországi előfordulások

Magyarországon tantáldúsulásokat és tantált tartalmazó ásványok előfordulását észlelték a Mecsek

hegység fonolitjában (7349 Szászvár, Szamár-hegy, átlagosan 12 ppm Ta, magas Nb, TREE) [12], a Keleti Mecsek kőszeneiben (7351 Máza, a hamuban 20 ppm maximum Ta, magas Nb, TREE) [13], a Velencei-hegységben a gránit és alkáli intrúziókhoz kapcsolódó erekben és telérekben (8092 Pátka, max 8 ppm Ta, magas TREE) és a Bükk hegység metasomatikus metavulkanitjaiban és sziliciklasztos metaszedimentjeiben (3517 Miskolc-Lillafüred, Nb, TREE dúsulással) [14].

2.4. Volfrám (W)

Kemény ötvözetet alkotó fém. Nagy keménysége miatt keresett fém, és mert az összes elem közül a legmagasabb az olvadáspontja. Sűrűsége nagy: 19,3 g/cm³.



5. ábra. A WO₃-koncentrátum világgpiaci árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]. mtu of WO₃; metric ton unit of WO₃ (7,932 kg WO₃ egy tonnában)

Földtani előfordulás

A volfrám átlagos koncentrációja a felső kéregben 3,3 ppm [10]. A természetben fontos ércforrásai a volfrámit $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ és a scheelit CaWO_4 [16]. A scheelit a leggyakoribb volfrámásvány, amelyik a volfrámlelőhelyek körülbelül kétharmadában van jelen [16].

Globális források és készletek

A globális becsült volfrámérc ásványvagyon össz-mennyisége mintegy 7 millió tonna. A globálisan nyilvántartott kitermelésre alkalmas készlet 3,7 millió tonna [6], a legnagyobb előfordulások Kazahsztánban (48%), Kínában (36%) és Kanadában (6%) vannak. A világtermelés átlaga 2016–2020 között 86 719 t volt, a legfontosabb termelők Kína (83%), Vietnám (6%) és Oroszország (3%).

EU-források és -készletek

Spanyolország, Portugália, Lengyelország, Szlovákia és Csehország ásványvagyon információi elérhetők a Minerals4EU oldalán [17]. Az EU ismert ásványvagyona körülbelül 500 000 tonna volfrám [18]. Az ipari szakértők szerint több ismert vagy fejlesztésre kész lelőhely található Európában, mint például a Hemerdon lelőhely (Egyesült Királyság), Barruecopardo (Spanyolország) La Parilla (Spanyolország).

Az EU-ban a volfrámérc kitermelése Ausztriában, Portugáliában és Spanyolországban történik, ez körülbelül évente 2140 tonnát jelent, ami a globális kitermelés 2,1%-a [19]. Az EU-ban körülbelül 80 000 tonna volfrámérckészletet azonosítottak [18], ami a világon ismert összes készlet 1,5%-a. Ennek döntő része a három termelő országban összpontosul: Ausztria (10 000 t), Spanyolország (52 000 t) és Portugália (5 100 t).

Nyersanyag-ártrend

Az utóbbi évtizedben a volfrám-oxid-koncentrátum ára erősen volatilis volt. A jelenlegi átlagár 260 USD/mtu egység (1 mtu egység 7,932 kg WO_3 -t tartalmaz egy tonnában), azaz 30 USD/kg WO_3 .

Magyarországi előfordulások

A történelmi geokémiai elemzési adatok jelentősen alulbecsültek lehetnek, mivel a volfrámásványok el- lenállnak a leggyakrabban alkalmazott savas feltárás- nak. Csak egy előfordulást jegyezték fel, ez a 2634 Nagybörzsöny, ahol a volfrám Bi és As társaságában fordul elő (a maximális vizsgálati érték 2400 ppm W, az átlagos 295 ppm W).







3. Alkáliföldfémek

Szintén kemény vagy A-típusú kationokat képez két elem, a stroncium és a bárium [9], melyek elemként (stroncium), illetve nemfémes ásványi nyersanyag- ként (barit) szerepelnek az EU CRM-listáján [15]. A Sr és a Ba alkáliföldfémek, a periódusos rendszer 2. csoportjában szerepelnek. $2+$ töltésű kationokat ké- peznek zárt elektronszerkezettel. Ionrádiuszuk eléggé közeli, ezért egymást és kalciumot is könnyen helyet- tesítenek. Leggyakrabban karbonátokban és szulfá- tokban halmozódnak fel.

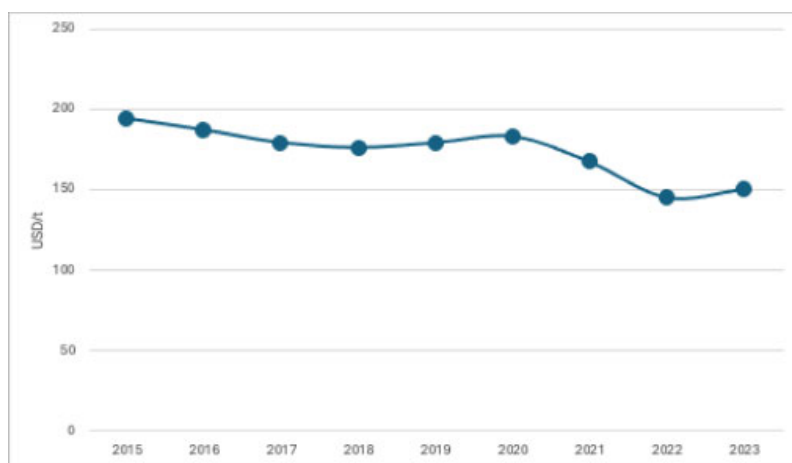
3.1. Barit

A bárium alkáliföldfém, mely elemi formában nem ta- lálható meg a természetben. Vízben, illetve savakban oldódó vegyületei mérgezőek. Ez nem vonatkozik a baritra, amelyik inert, nem mérgező és vízben szinte oldhatatlan.

A barit 2017 óta szerepel az EU CRM-listáján, és 2018 óta az USA-ban is kritikussá minősítették. Szín- telen, fehér, sárga, szennyeződés esetén barna, szürke, kék színű, üveges fényű, rombos kristályszerkezetű ásvány. Sűrűsége $4,5 \text{ g/cm}^3$, Mohs-keménysége 3–3,5. Olvadáspontja magas, $1580 \text{ }^\circ\text{C}$. Napjainkban a barit iránti kereslet jelentős az olaj- és gáziparban, ami a felhasználás 60%-át teszi ki. Emellett töltőanyagként használja a gumi-, műanyag-, papír-, és festékipar (30%), valamint a vegyipar (10%). Felhasználják nagy sűrűségű beton és vakolat előállításához, orvosi diag- nosztikához röntgen-kontrasztanyagként is. Az EU- ban az olaj- és gázipari termelés a baritfelhasználás több mint a felét tette ki, míg a maradék rész a vegy-

<p>Sr²⁺ 38</p> <p>Vanádium-ion mint vanadát</p> <p>$m = 87,62$ $r = 1,13$</p> 	<p>Ba²⁺ 56</p> <p>Nióbium-ion</p> <p>$m = 137,33$ $r = 1,35$</p>  	<p> Tengervízben közepesen gyakori (9.–16.) ionok</p> <p> Tengervízben kevésbé gyakori (17.–22.) ionok</p> <p> Méretük miatt magmás kőzetekben inkompatibilis ionok</p>
---	--	--

6. ábra. A stroncium és bárium geokémiai jellemzői az *An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and their Ions* táblázat [9] alapján. m : atomtömeg, r : ionrádiusz



7. ábra. A fűróiszap minőségű barit világszabolpi árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

iparban és töltőanyagként került felhasználásra [20]. Az adatok nem változtak jelentősen a 2020-as adatlap adataihoz képest [21].

Földtani előfordulás

A bárium átlagos koncentrációja a földkéregben 425 ppm. A barittal (BaSO_4) együtt megtalálhatók gyakoribb kísérő ásványok – kvarc, jáspis, szulfidok (galenit, markazit, pirit és szfalerit, kalkopirit), agyagásványok, karbonátok (kalcit és sziderit), és vas-oxidok. Szervesanyag is jelen lehet akár nagyobb arányban is [8]. A barit számos környezetben fordul elő, és többféle földtani folyamat során halmozódik fel, többek között hidrotermális, biogén, evaporitos képződéssel. A lelőhelyeket négy csoportra oszthatjuk [8]:

- Üledékes-réteges,
- Vulkáni-réteges,
- Érkitöltő, üregkitöltés és metasomatikus,
- Reziduális üledékes.

Az üledékes-réteges (szervesanyag-gazdag agyagpala, iszapkő vagy kvarcit) lelőhelyekben sztratiform szulfidkísérő ércesedéssel fordulnak elő. Az ér- és üregkitöltő, illetve metasomatikus típusba tartozó lelőhelyek hidrotermális folyamatokhoz kapcsolódnak. A reziduális barit lelőhelyek gyengén konszolidált összletek, az ilyen lelőhelyekben általában jelen vannak agyagásványok, kvarc és egyéb kőzettöredékek is.

Globális források és készletek

A barit legnagyobb globális lelőhelyei a dél-kínai Qinling és Jiangnan régiókban és az indiai Cuddapah körzetben található. Az ásványvagyományokra vonatkozó becslések széles skálán mozognak, de a kitermelhető barit mennyisége meglehetősen nagy [6].

EU-források és -készletek

Három EU ország termelt korábban baritot: Bulgária, Németország és Szlovákia. 2020-ban és 2021-ben

csak Oroszország és Törökország jelentett hozzáférhető közeli baritforrásokat.

Nyersanyag-ártrend

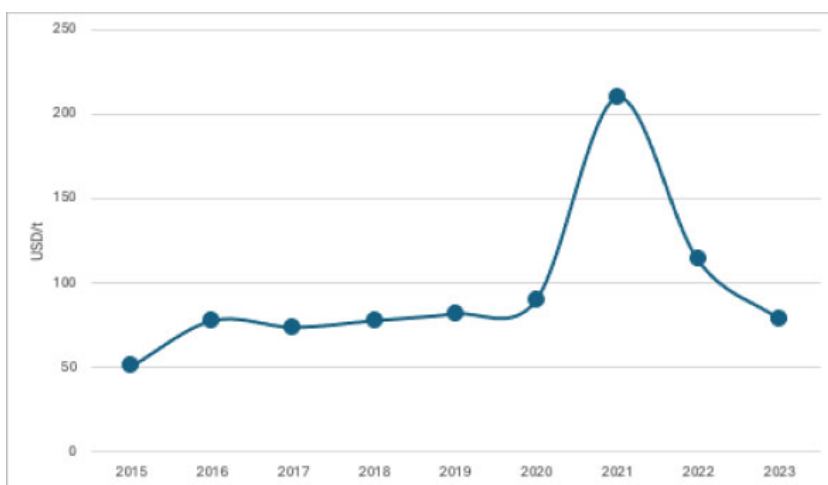
A fűróiszap minőségű barit ára 2023-ban átlagosan 150 USD/tonna volt [6]. A globális baritpiac méretét 2022-ben 1,43 milliárd USD-ra becsülték, és 2023-tól 2030-ig a kereslet várhatóan évente 5,1%-kal növekszik [22].

Magyarországi előfordulások

Magyarországon számos baritelőfordulás ismert, többek között 3511 Gyöngyösorszi, 3245 Recsk, 3244 Parádfürdő feltárásaiból. Jelentős dúsulása 3733 Rudabányán van, ahol a sziderittel együtt az alsó triász rétegsorban rétegzett formában, üledékes eredetüként, illetve későbbi telérkitöltések formájában hidrotermális eredetüként fordul elő. Itt a baritérc átlagminősége 52% BaSO_4 , ásványvagyona 4,4 millió tonna. Ehhez hasonló, de a barit mennyiségi, minőségi információval nem rendelkező közeli előfordulása 3755 Martonyi.

3.2. Stroncium (Sr)

Alkáliföldfém, amely nagy reaktivitást mutat vízzel és levegővel szemben [23, 24]. A stroncium az EU CRM listán 2020 óta szerepel. Iparilag a stronciumot és különösen annak vegyületeit sokféleképpen használják, többek között az elektromos és elektronikai iparban (mint a foszforok, akkumulátorok, elektromos kondenzátorok és optikai eszközök alkotórészeként), az üvegyiparban, a fémmegmunkáló iparban, a pirotechnikában és az orvostudományban. Cölesztin használható fűróiszapban barithelyettesítőként. Az EU-ban a stronciumot 70%-ban fűróiszapban (cölesztin) hasznosítják, emellett jelentősebb alkalmazása a pirotechnikában és mágnesek előállításánál van (9-9%) [25].



8. ábra. A cölesztin világpiaci árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

Földtani előfordulás

A stroncium a földkéregben átlagosan 370 ppm koncentrációban van jelen. A legfontosabbak ásványai a cölesztin (SrSO_4) és a stroncianit (SrCO_3). A cölesztin felhalmozódások az alacsony oldhatóságú stroncium-szulfát csapadékképződésével keletkeztek tengervízből, a stroncianit hidrotermálisan vagy másodlagos ásványként cölesztinből alakulhat ki [24].

Globális források és készletek

A világ össztermelése döntően a következő országokból származik: Spanyolország (34%), Irán (37%), Kína (16%) és Mexikó (11%).

EU-források és -készletek

A stroncium az EU CRM-listájára azért került fel, mert egyetlen európai forrásként a dél-spanyol bányák (Montevives, Escuzar) állnak rendelkezésre. Körülbelül 3,6 millió tonna cölesztin ásványvagyon ismert Spanyolországban. Európában további források vannak Kelet-Ukrajnában, a jelenlegi háborús övezetben (Novopoltavske, 850 millió tonna nyilvántartott vagyon). A spanyol bányák révén az EU a termelést évi 40 tonnáról 3005 tonnára növelve nettó cölesztinexportáló, 2000 és 2021 között összesen 24345 tonnát exportált.

Nyersanyag-ártrend

A cölesztin ára 2023-ban átlagosan 79 USD/tonna volt [6].

Magyarországi előfordulások

Nyilvántartott ásványvagyon nincs, kutatási előzmények nincsenek. Cölesztin ismert *3211 Gyöngyösrózsiból* és a mecseki uránérc bányák meddőjéből (*7673 Pécs*), valamint *3733 Rudabányáról*. Rudabányán jelentős, 1% körüli a baritok stroncium tartalma is.


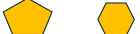















4. Félfémek

A félfémek csoportjának behatárolása kémiai szempontból nem egységes. Definíció szerint olyan elemek, melyek tulajdonságai átmenetet képeznek a fémek és a nemfémek között. Közülük ebben a cikkben az arzént, antimont, bizmutot említjük. A természetben megjelennek 3+ vegyértékű kationként, ugyanakkor mindhárom ismert terméselem formában is. Mindhárom megjelenik 5+ ionként is, az arzén és antimon esetében ekkor komplex aniont alkotnak (AsO_4^{3-} arzenát, SbO_4^{3-} antimonát), valamint 3- vegyértékű anionként, amikor arzenid, illetve antimonid ásványokat alkot. A bizmut geokémiailag sok rokonságot mutat az arzénnal és az antimonnal.

Ásványokban 3+ vegyértékű kationként mindhárom leginkább szulfátok és szulfosók alkotóiként, valamint oxidokként ismert, mállás során immobilis, reziduális talajokban és üledékekben dúsul. Terméselemként rézzel, illetve arannyal alkotnak ötvözetet, arany- és ezüstérc-előfordulások jellemző ásványai, geokémiai nyomjelzői.

4.1. Arzén (As)

Az arzén atomszáma 86, tulajdonságait tekintve félfém, fémes és nemfémes tulajdonságokkal is rendelkezik. Közeli rokoneleme az Sb (Antimon). Elemi formában és anionja nagyon mérgező. Az arzént általában káros mellékterméknek tekintik. Az Európai Bizottság általi 2020-as kritikus nyersanyaggá, valamint az USA általi 2021-es kritikus ásványi nyersanyaggá történő besorolása azonban újra felkeltette az érdeklődést az arzén termelése és ellátásbiztonsága iránt. Kereslete növekszik, elsősorban félvezetőkben, növényvédő szerekben és fa tartósítószerekben való felhasználása miatt.

As³⁺ 33 Arzén-ion mint arzenát $m = 74,92$ $r = 0,69$ 	As 33 Arzén mint terméseelem $m = 74,92$ $r = 1,48$ 	As³⁻ 33 Arzén-ion mint arzenid $m = 74,92$ $r = 2,22$ 	Sb³⁺ 51 Antimon-ion mint antimonát $m = 121,76$ $r = 0,90$ 	Sb 51 Antimon mint terméseelem $m = 121,76$ $r = 1,61$ 	Sb³⁻ 51 Antimon-ion mint antimonid $m = 121,76$ $r = 2,45$ 
Bi³⁺ 83 Bizmut-ion $m = 208,98$ $r = 1,20$ 	Bi 83 Bizmut mint terméseelem $m = 208,98$ $r = 1,82$ 	Bi^{2-,3-} 83 Bizmut-ion mint bizmutid $m = 208,98$ 	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>  Egyszerű oxidokat képező kationok  Talajban és reziduális üledékekben dúsuló ionok  Anionkomplexekeket képező kationok </div> <div>  Egyszerű szulfidokat képező kationok  Terméseelemként előforduló félfémek  Természetes ötvözetekben rézzel előforduló félfémek </div> <div>  Cu-ionnal ásványt képező anion  Természetes ötvözetekben arannyal előforduló félfémek </div> </div>		

9. ábra. Az arzén, bizmut és antimon különböző geokémiai megjelenési formái az *An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and their Ions* táblázat [9] alapján. m : atomtömeg, r : ionrádiusz

Földtani előfordulások

Az arzén gyakori szulfidos ércekben, a legtöbbször arzenopirit (FeAsS) vagy enargit (Cu_3AsS_4) formájában. Gyakran társul aranydúsulással arzenopirit vagy pirit formájában. Az arzén önlelőhelyeken is akumulálódhat, különösen pegmatitokban. Epitermális, telettermális higanylelőhelyekben is megjelenhet. Uránérctelepekben arzenopirit vagy más arzéntartalmú ásványok formájában is jelen lehet. Ezenkívül az arzenidek, mint például a nikkelin (NiAs) és a kobaltin (CoAsS) lehetnek jelentős ércösszetevők.

Globális források és készletek

Az arzén globális termelése arzén-trioxid formájában, körülbelül 60 000 tonna volt 2023-ban [6]. A legfontosabb termelő országok: Peru (27 000 t), Kína (24 000 t), Marokkó (7 500 t), Japán (40 t).

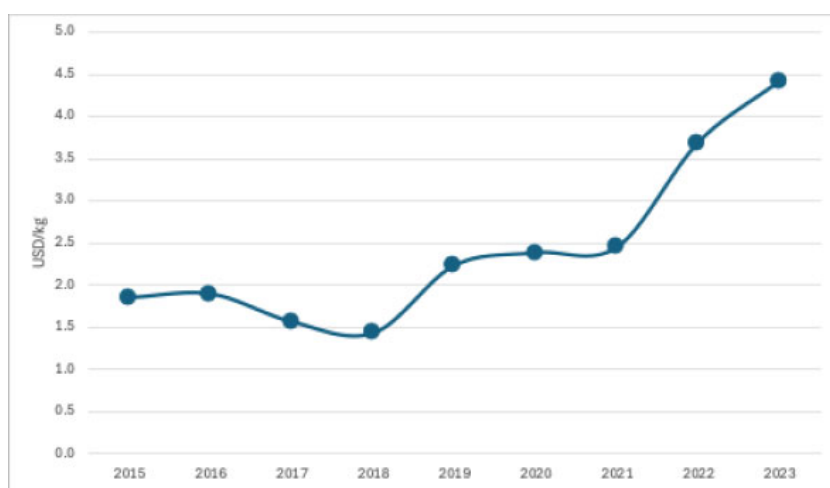
EU-források és -készletek

Az EU-ban arzént melléktermékként Belgiumban állítanak elő színesfémek pörkölése és kohósítása során [4].

Nyersanyag-ártrend

A nyersanyag (min. 99% arzéntartalomra) átlagos ára 2015 és 2023 között 2–5 USD/kg között ingadozott, a jelenlegi átlagár 3 USD/kg.

Az arzént elsősorban melléktermékként állítják elő, elsősorban a réz- és aranybányászat során. Ezért piaci dinamikája szorosan kapcsolódik ezen alapfémek termelési szintjéhez és áraihoz. A nagyléptékű bányászati műveletek, amelyek jelentős mennyiségű arzént termelnek melléktermékként befolyásolhatják a piaci kínálatot és ezáltal az árakat.



10. ábra. A fém arzén világpiaci árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

Magyarországi előfordulások

Az arzén előfordulásai az országban elsősorban a színesfém vagy az arany egykori bányászatához kapcsolódtak. A Mátra hegységben található Lahóca bánya jelentős arzéntermelő hely volt, a rézérc bányászat melléktermékeként. A 19. és a 20. század elején Magyarország a világ egyik vezető arzéntermelője volt.

A legmagasabb As koncentrációkat a Criticel program során a 2634 Nagybörzsöny mintáiban mérték (0,6–2,3% As) (termésarzént és arsenopiritet azonosítottak). A 3245 Recsk Lahóca HS epitermális Cu-Au ércesedés, a 3244 Parád-fürdő LS epitermális ércesedés (0,03–0,3% As) enargitot és luzonitot tartalmaz As-ásványként. Jarozittal arsenátokkal cementált, homokkövek ismertek a pliocén fedőrétegben a paleozoos metamorfit kőzetek felett 3786 Irotán.

Az Erdélyi Érchegység felől érkező geokémiai migráció Békés és Csongrád-Csanád megyékben megemelt arzéntartalmat okoz a felszín alatti vízkészletben. Körülbelül 400 közösségi vízmű rendelkezik létesítményekkel, amelyek eltávolítják az arzént az ivóvízből a 10 mikrogramm/liter küszöbérték alá. Lehetőség nyílna arra, hogy a szűrő segédanyagokat és adszorpciós anyagokat regenerálják azáltal, hogy az arzént kereskedelmileg értékes formára különítik el és tisztítják.

4.2. Antimon (Sb)

Az antimon 2011 óta szerepel folyamatosan az EU CRM-listáján [15]. Kiemelt fontosságot kap 2024 augusztusa óta, amikor Kína betiltotta az antimon kivitelét [26].

Földtani előfordulások

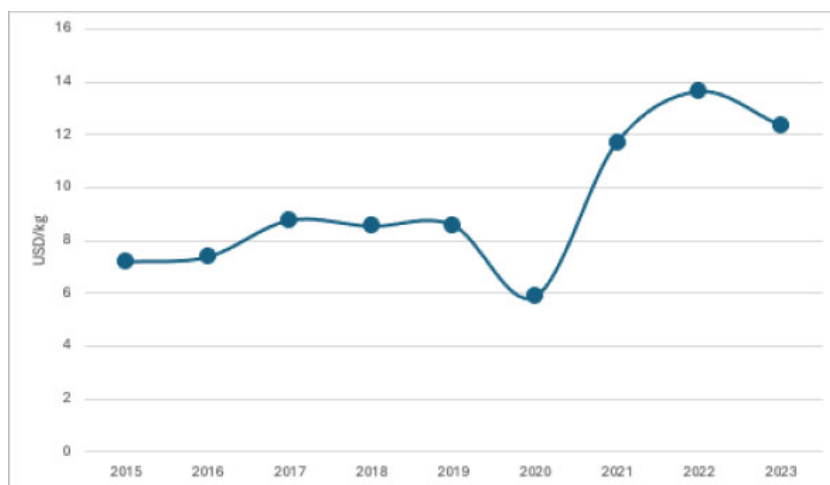
Geokémiailag az antimon a kalkofil elemek közé tartozik, kénnel fordul elő, és ólommal, rézzel és ezüsttel társul. Az önálló antimontepek legfontosabb típusai, érckészleteik alapján:

- Zöldkővesedett rétegekben kifejlődött kvarc-karbonát erek és karbonátos telepek;
- Epitermális arany-antimon telepek

Ezekben a telepekben többnyire az antimonit (Sb_2S_3) a fő ércásvány. Az egyszerű kvarc-antimonit-telérés és metasomatikus telepek adják a jelenlegi és a közelmúltban bányászott termelés nagy részét. Ezek különböző hidrotermális rendszerekben alakulhatnak ki, beleértve az orogén aranytelepek periférikus részét, az intrúziókhoz kötődő aranytelepeket, a porfíros réz- és molibdén-előfordulásokat, a polimetallikus mezotermális telérés telepeket és a Carlin-típusú, üledékekben halmozódó aranytelepeket [27]. Az antimon magas koncentrációban fordul elő számos egyéb fémes ásványi lelőhelyen, beleértve a színesfémeket (például réz, ólom és cink) és a nemesfémeket (például arany, ezüst és platina csoport elemei).

Globális források és készletek

A kínai antimonérc-telepek a világ antimontartalékainak 55%-át teszik ki. Kína antimontermelésének mintegy 85%-a Hunan tartományból származik, főként a gigantikus Xikuangshan telepből. Az antimon globális készletei elsősorban ólom- és cinkérc telepekhez kapcsolódnak. Az antimon fém globális készletét mintegy 1,8 millió tonnára becsülik [6]. A legjelentősebb készleteket Kínában (480 et), Oroszországban (350 et), Bolíviában (310 et), Kirgizisztánban (260 et) tartják nyilván. Ezeken túl Ausztrália, Törökország, Kanada, USA, Tadzsisztán, Pakisztán és Mexikó rendelkezik jelentősebb előfordulásokkal.



11. ábra. A fém antimon világpiaci árának változása 2015 és 2023 között [5, 6]

Az antimon globális átlagtermelése 2016 és 2020 között évi 132 000–164 000 t volt [28]. Hosszú ideje Kína volt a világ fő antimon beszállítója, de termelése a közelmúltban csökkent, 2010-ben a globális termelés több mint 80%-áról 2020-ra körülbelül 46%-ra. Az utóbbi 10 évben Tadzsikisztán lett az egyik jelentős antimontermelő ország.

EU-források és -készletek

Európában antimonérc-termelés jelenleg nincs. Hat országról ismert, hogy jelentősebb antimon előfordulásokkal rendelkeznek: Franciaország, Németország, Spanyolország, Finnország, Szlovákia és Görögország.

Nyersanyag-ártrend

A 11. ábra az antimon fém árváltozását mutatja 2015–2023 között. Az antimon ára 2011-ben érte el csúcspontját, 16 USD/kg értékkel, majd hosszabb ideig stabilizálódott 8 USD/kg körüli értéken. A fém (min. 99,65% Sb) átlagos ára 2023-ban 12,3 USD/kg volt. Az EU az 2016–2020-as időszakban az EU évente 18 500 tonna feldolgozatlan antimon fémet importált főként Kínából (83%), Vietnamból (4%) és Tadzsikisztánból (4%).

Magyarországi előfordulások

Antimonitérc nem szerepel a magyar ásványvagyon-nyilvántartásban. Ásványainak számos hazai előfordulása ismert. Az itt jelzett tartalmak a Criticel program során vett mintákban elemzett maximális értékeket mutatják. A 3245 Recsk Lahóca HS epitermális ércesedés (769 ppm Sb), a 3244 Parádfürdő LS epitermális ércesedés (466 ppm Sb) luzonitot, sztibnitet, tetradritet tartalmaz Sb-ásványként. Ásványtanilag kimutatott, de részletesebben nem megkutatott előfordulások antimonittal a Tokaji-hegység limnokvarcit és kapcsolódó tavi üledékei 3932 Erdőbényén és

3908 Rátkán, 3905 Monokon. Az 8151 Szabadbattyán ólomércesedése is mutat Sb-anomáliát (254 ppm).

4.3. Bizmut (Bi)

A bizmut fém 2017 óta szerepel az EU kritikus listáján, és 2018 óta az Egyesült Államokban is kritikusnak minősül. A bizmut és vegyületei három fő ipari alkalmazásban használatosak, beleértve a vegyipart (főleg gyógyszeripar) 84%, az alacsony olvadáspontú ötvözetek 9% és a kohászati adalékok 7%. Növekvő keresletről számoltak be a félvezetők, termoelektromos és szigetelőgyártás területéről.

Földtani előfordulások

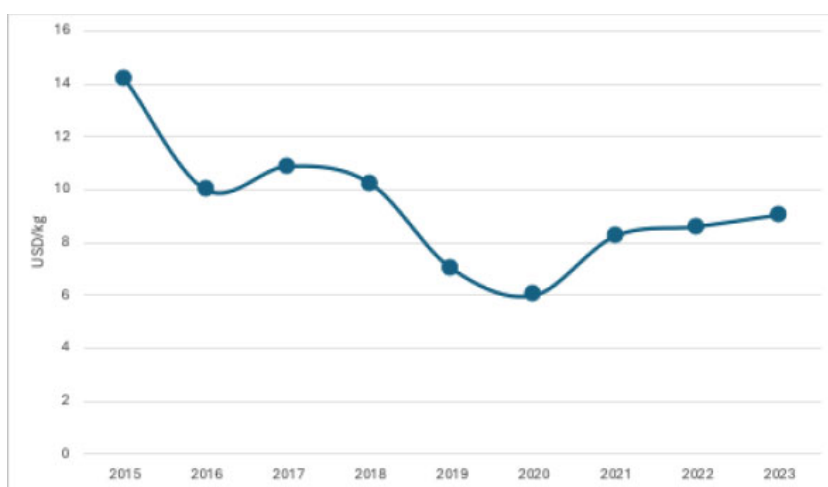
Az elsődleges bizmutban gazdag ércek keletkezése polimetallikus hidrotermális és mezotermális telérekhez kapcsolódik, amelyek mészkáli szubvulkáni és sekély intrúziós környezetekben és kapcsolódó szkarnos telepekben található. A bizmut érctelepekben bizmutinitban és szulfosókban van általában jelen. A galenit fő Bi-hordozó ásványként ismert az ércekben. A bizmut indikátorelem az aranyércesedés kimutatásához.

Globális források és készletek

Az ismert bizmut ásványi nyersanyagforrások mintegy 80%-a két ázsiai országban, Kínában és Vietnamban található. Az éves elsődleges bizmutfém-termelés körülbelül 20 000 tonna (2023), melynek több mint 90% ázsiai országokból származik (Kína, Laosz, Japán).

EU-források és -készletek

Az EU elsődleges termelése 50 tonna (Bulgária), éves fogyasztása (2021) hozzávetőlegesen 2500 tonna. Európában néhány ismert elsődleges bizmut ásványvagyon található Bulgáriában és Spanyolországban.



12. ábra. A bizmut fém ára a 2015–2023 közötti időszakban az USGS statisztikái szerint. Forrás: [5, 6]

szint PbZn metasomatikus érceiben is, és dúsulások ismertek a 3511 Gyöngyösorsziból.

5. Összefoglalás

A tárgyalt kritikus nyersanyagok mindegyike kimutatható Magyarországon, bár többnyire csak indikációkban. Az 1. táblázat az ismert magyarországi adatokat foglalja össze szétbontva azt, hogy mi ismert csak egyedi minták elemzéseiből, illetve miről készült valamikor ásványvagyón-bebecsítés is.

A legjobban körvonalazott gazdasági lehetőség a rudabányai barithoz köthető. Itt a barit *in situ* testekben és áthalmazva meddőhányókban is előfordul.

A fémként hasznosítható kritikus nyersanyagok ásványvagyón-értékelésénél fontos szempont, hogy ezek általában nem főelemként jelennek meg ércásványokban, hanem a fő érchozó elemek kísérőjeként. A 13. ábra ezt a kapcsolatot szemlélteti. Az ércásványokban domináns fémek a belső körben vannak, míg a kísérő társfémek földtani előfordulásukban az erősségi kapcsolat csökkenésével, kifelé helyezkednek el.

A félfémek és átmeneti fémek esetében fontos említeni a nagybörzsönyi és a Reck Lahóca-hegyi arany- és színesfém-ércesedések további vizsgálatának szükségességét, illetve modelljeik újraértékelését a kritikus nyersanyagok figyelembevételével.

Irodalom

- [1] European Union (2024) Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) No. 168/2013, (EU) 2018/858, (EU) 2018/1724 and (EU) 2019/1020
- [2] Földessy J. (szerk.) (2014): Basic research of the critical raw materials of Hungary. Milagrossa, Miskolc, 159 p.
- [3] <https://tekh.uni-miskolc.hu/>
- [4] SCRREEN (Solutions for Critical Raw Materials – a European Expert Network) (2023): FACTSHEETS – CRMS 2023. <https://screen.eu/crms-2023/>
- [5] U.S. Geological Survey (2020): Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
- [6] U.S. Geological Survey (2024): Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey, 212 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>
- [7] Stoeser D. B. (ed.) (2000): USGS mineral deposit models Data Series 64. <https://pubs.usgs.gov/publication/ds64>
- [8] Dill H. (2010): The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews*, 100, 1–420. DOI: 10.1016/J.EARSCIREV.2009.10.011
- [9] Railsback L. B. (2003): An Earth Scientist’s Periodic Table of Elements. *Geology* 31(9) 737–740. <https://railsback.org/PT.html#Availability>
- [10] Rudnick R. L., Gao S. (2003): The Composition of the Continental Crust. In: Holland H. D. and Turekian K. K. (eds.), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3, The Crust, Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- [11] Brown T., Gunn G., Sievers H., Liedtke M., Huy D., Homberg D. (2018): Challenges of locating, mining and extracting CRM resources. Deliverable D3.3 of the project SCRREEN, 97 p., issued on 04. 05. 2018. <http://screen.eu/results/>
- [12] Szakáll S. (szerk.) (2014): Ritkaföldfémek magyarországi földtani képződményekben. Miskolci Egyetem 210 p.
- [13] Kádas M. (1985): A mecseki feketeköszén nyomelem vizsgálatának újabb eredményei. *Földtani Kutatás* 26, 81–82.
- [14] Németh N., Baracza M. K., Kristály F., Móricz F., Pethő G., Zajzon N. (2016): Ritkaföldfém- és ritkaelem-dúsulás a Bükk hegység délkeleti részének vulkáni eredetű kőzetesteiben. *Földtani Közöny* 146(1) 11–25.
- [15] Grohol M., Veeh C. (2023): Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report. Publications Office of the European Union, 2023. <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- [16] British Geological Survey (2011): Mineral profiles – Tungsten. https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/tungsten_profile.pdf
- [17] European Minerals Yearbook <http://minerals4eu.brgm-rec.fr/m4eu-yearbook/>
- [18] Bio Intelligence Service (2015): Study on Data for a Raw Material System Analysis. Prepared for the European Commission, DG GROW.
- [19] EU Raw Materials Information System <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/eu-critical-raw-materials>
- [20] <https://www.crmalliance.eu/baryte>
- [21] European Commission (2020): Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (2020) Critical Raw Materials Factsheets (Final). https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRM_2020_Factsheets_critical_Final.pdf [Letöltve: 2023. 11. 25.]
- [22] U.S. Geological Survey (2020): Mineral commodity summaries 2022
- [23] <https://www.lenntech.com/periodic/water/strontium/strontium-and-water.htm>
- [24] <https://www.crmalliance.eu/strontium>
- [25] U.S. Geological Survey (2020): Mineral commodity summaries 2019
- [26] <https://makronom.eu/2024/08/21/antimon-europai-unio-kina-kritikus-fontossagu-nyersanyagok-makronom-nyersanyag-nacionalizmus-usa/>
- [27] Hofstra A. H., Marsh E. E., Todorov T. I., Emsbo P. (2013): Fluid inclusion evidence for a genetic link between simple antimony veins and giant silver veins in the Coeur d’Alene mining district, ID and MT, USA. *Geofluids* 13(4), 475–493.
- [28] Reichl C., Schatz M. (2022): World Mining Data 2022. <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2022.pdf>
- [29] Nassar N. T., Graedel T. E., Harper E. M. (2015): By-product metals are technologically essential but have problematic supply. *Science Advances* 1(3) 1–10.