

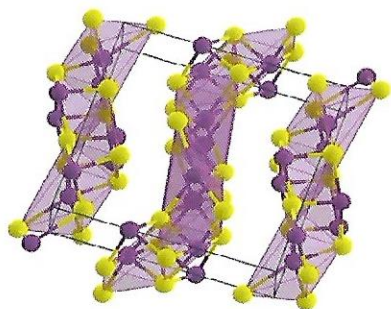
Az év ásványa: az antimonit

Hollós Ferenc

TIT Stúdió Egyesület Ásványgyűjtő Szakcsoport, Budapest

E-mail: fhollosy@gmail.com

A 2023. év ásványának választott antimonit sok gyűjtő kedvence. Fémesen csillogó, sugaras tús halmazai, máskor vastos-zömök ólomszürke prizmáik szinte vonzzák a tekintetünket. Változatos megjelenésű, méretes példányaik számos gyűjtemény megbecsült darabjai. Tekintettel arra, hogy az érc története elválaszthatatlan a belőle kinyerhető fém kultúrtörténetétől, ezért az alábbiakban együtt tárgyalom őket.



Sb³⁺

S²⁻

1. Az antimonit szerkezete

ELNEVEZÉSE

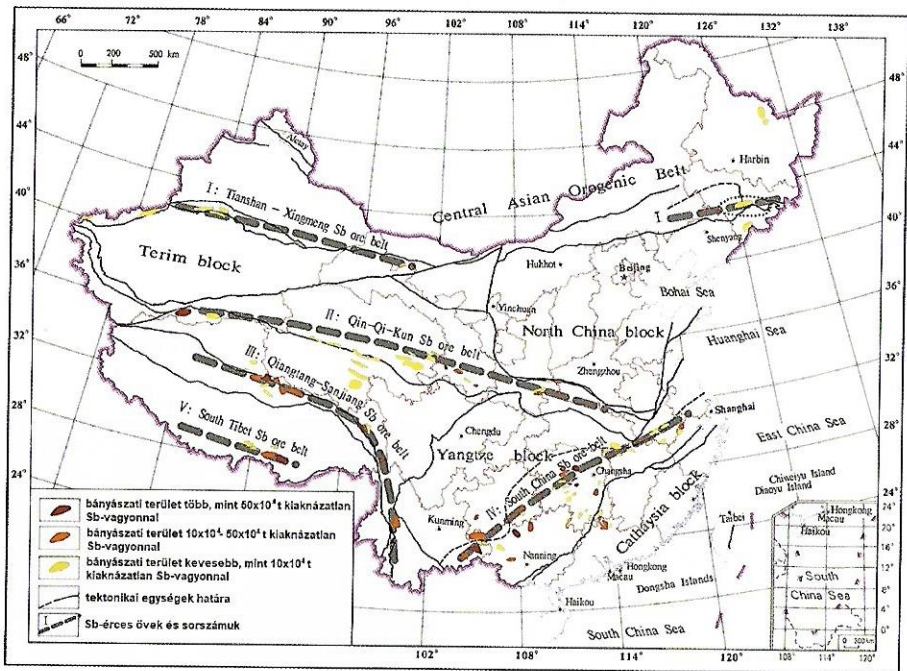
Számos régészeti bizonyíték tanúskodik arról, hogy már az ókor embere is ismerte és használta az antimonitot. Egyiptomban és a Közel-Kelet országaiban fekete szemöldök- és szempillafestékként használták a porrá tört ércet.

Dioszkoridész írásában „*stimmi*” néven említi. Idősebb Plinius pedig „*stibium*”-nak nevezte, de ezzel nem az ásványt, hanem a fémét jelölte. A „*stibium*”-ból ered az elem mai vegyjele (Sb), és az ásvány angolszász neve: stibnite. Az antimonit név eredete vitatott. A nyelvészek a görög „*anti*” (ellen) és „*monos*” (egyedül) szóösszetételéből szár-



2. Görbült antimonit kristályok, Mine Scansano, Grosseto, Toszkana, Olaszország. Méret: 8 mm (<https://www.mindat.org/photo-95271.html>) © Elmar Lackner

maztatják. Jelentése: sosem fordul elő egyedül, csak más fémekkel együtt. Ez jó egyezést mutat az előfordulásával, amire hamarosan kitérek. A középkorban az alkímia egyik kedvenc alapanyaga volt. Egy bizonyos Basilius Valentinus (1392–1450) nevű, a XV. században élt benedekrendi szerzetes és híres alkímista – a „*Currus triumphalis antimonii*” (Az antimon diadalszekere) című munkájában összegezte kora ismereteit az antimon tulajdonságairól, előállításáról, vegyületeiről és felhasználásáról. Az első tudományos kézikönyv az antimonról 1707-ben jelent meg Nicolas Lemery tollából a



3. Antimonércesedések Kínában, és potenciális ércvagyonok

Forrás: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0375674221001126>

„Treatise on Antimony” (Értekezés az antimorról) címmel. Végül Lavoisier jegyezte be az antimont a kémiai elemek közé 1789-ben „Traité élémentaire de chimie” (Elemi értekezés a kémiáról) című művében.

JELLEMZÉSE

Az antimont az antimon legfontosabb érce. Ásványkémiai szempontból egy szulfidról van szó, melyben az antimon 3+ vegyértéssel vesz részt. Képlete: Sb_2S_3 (1. ábra). Megjelenésére jellemző, hogy nyúlt oszlopos vagy tús termetű kristályai erősen fémfényűek vagy világos acélszürkék, de sokszor vaskos, tömeges vagy finomszemcsés halmazokat alkotnak. Rombos rendszerben kristályosodik. Dipiramisos kristályai Sb_4S_6 kettős láncokból állnak, melyek szalagok formájában a c-tengely irányába

futnak. Mivel az Sb_4S_6 láncok között bőven van hely, az ásvány puha (Mohs keménysége 2, fajsúlya 4.6 g/cm^3), kitűnően hasad, olvadáspontja alacsony (a gyertyaláng is megolvastja), más fémionokat is magába fogadhat. A kristálytani síkok mentén a prizma szerinti rétegek könnyen elcsúszhatnak, transzlatálódhatnak. Emiatt az ásvány képes meghajlani, elgörbülni illetve megcsavarodni (2. ábra).

GEOKÉMIÁJA

Becslések szerint a földkéregben az antimon $0,2\text{--}0,4 \text{ ppm}$ koncentrációban van jelen, mely értékkel nem tartozik a földkéreg 50 leggyakoribb eleme közé. Jelenleg 294 különböző antimon vagy antimont tartalmazó ásványt ismerünk (mindat.org), mely a következőképp oszlik meg: 4 terméselem,

209 szulfid és szulfosó, 4 halogenid, 55 oxid, 2 borát, 7 szulfát, 6 foszfát-arzenát-vanadát, 7 szilikát ásványfaj. A természetben alapvetően három ásványcsoportba sorolva jelenik meg: 1.) terméselem, 2.) szulfid, és 3.) oxid.

1.) Terméselemként való megjelenése viszonylag ritka, mert képződéséhez speciális körülmények szükségesek. Elsősorban hidrotermás Ag-Sb telepekben található meg. A Goldschmidt az antimont a kalkofil (szulfo-oxikalkofil) elemek közé sorolja az arannyal (Au), ezüsttel (Ag), cinkkel (Zn), ólommal (Pb), arzénnel (As) és higannyal (Hg) együtt, mivel előszeretettel fordul elő szulfid fázisokban. Lévén közepesen mobilis elem, a földkéreg mélyebb zónáiban az arzénhez hasonlóan a sziderofil csoportban is megjelenhet, de alapvetően az antimont kalkofil elemnek tartjuk.

2.) Az antimon-szulfidok és antimont tartalmazó szulfidok/szulfosók változatossága már jóval nagyobb. Kémiai tulajdonságai miatt előszeretettel épül be a réz, az ólom és az ezüst ásványaiba és gyakran a legkülönbözőbb arányban helyettesíthetik egymást. A legjelentősebb antimon-szulfidok és szulfosók: a tetraedrit-csoport ásványai (antimon-fakóércsek, $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{C}_2+2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}$, ahol C: Fe^{2+} , Zn, Cd, Hg vagy más elemek), bournonit (PbCuSbS_3), a boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), a jamesonit ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), pirargirit (Ag_3SbS_3), stb. Az antimon-tartalmú ásványok közül többet (klebelsbergit, semseyit, fizélyit, nagyágit, schafarzikit) a Kárpát-medence lelőhelyeiről írtak le először.

Fontos tudni az antimonitról, hogy alacsony hőmérsékleten képződött hidrotermás ércesedések, illetve metasztatikus érctelepek legfőbb Sb-ásványa. A vulkáni utóműködés során az utolsóként képződő

szulfidok egyike a cinnabarittal, realgárral és markazittal együtt. A felszín közelében az antimonit könnyen különféle Sb-oxidokká alakul át.

3.) Az oxidos forma ritkább és alárendelt jelentőségű. Az antimon-oxidok közül a köbös sénarmonit (Sb_2O_3) és az ugyanolyan képletű, de rombos valentinit, valamint a cerwantit ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$), illetve a leggyakoribb sztibikonit ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}2\text{O}_6(\text{OH})$) ásvány érdemel említést. Mindkettő az antimonit vagy más, antimont tartalmazó ásványok oxidációja során jön létre. A metasztibnit amorf vörös (Sb_2S_3), a Steamboat Springs (Nevada) hévforrás kovás üledékeiben cinóberrel és arzén-szulfiddal együtt rakódik le. Gyakori jelenség az antimonitnál, hogy kioldódik és helyét, illetve alakját idegen ásvány tölti ki, felvéve az idegen ásványra egyébként nem jellemző alakot, álalakot (pszeudomorfóza) képez. Ezek hazánkban és a Kárpát-medencében is gyakran jelennek meg az antimonitlelőhelyek oxidációs övében.

A gazdaságosan kitermelhető antimon-lelőhelyek többsége az orogén fázisban képződött, hidrotermás eredetűek. Epitermás ércesedésekben általában As-Hg-Sb ércásványok jelennek meg. A magasabb hőmérsékleten kialakult telepei gránit-, granodiorit-, monzonit- vagy diorit-intrúziókhöz köthetők. Az antimonitot itt pirrotin, kalkopirit, arsenopirit, bizmutin és cinnabarit kíséri. Ritkább esetben az antimonércesedés alkáli magmatizmushoz köthető, ilyenkor az antimon és higany mellett ritkaföldfémek dúsulása is észlelhető. Az Sb-ércesedésre jellemző, hogy fő szerkezeti zónák, törésvonalak mentén dúsul, ahol a kőzet erősen összetöredezett (tektonikus breccsa, kataklázit) és karbonátban gazdag.

Antimon termelés		
	2022-ben (tonna)	Készletek (tonna)
Kína	60.000	350.000
Oroszország	20.000	350.000
Tádzsikisztán	17.000	50.000
Bolivia	2.500	310.000
Törökország	1.300	100.000
Ausztrália	4.000	120.000
Kirgizisztán	-	260.000
USA	-	60.000
Burma	4.000	140.000

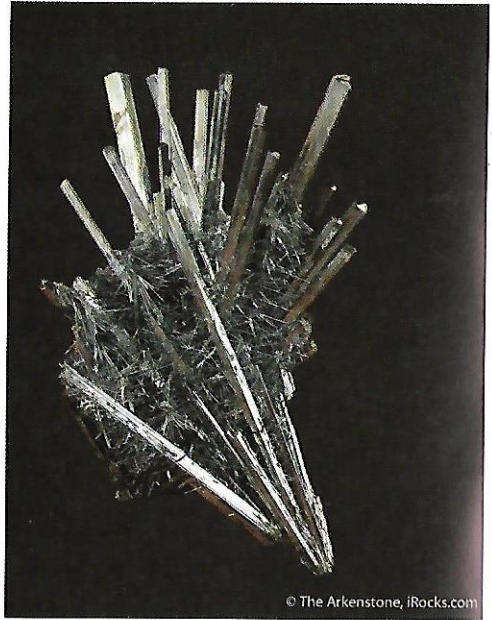
Forrás: USGS Survey, 2023.
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-antimony.pdf>

1. táblázat: a világ fő antimontermelő országainak bányászati adatai. USGS Survey, 2023. (<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-antimony.pdf>)

Ércásvány összetétel szerint két fő típus különböztethető meg: önálló övekben (monomineralikus ércesedés), melyek kizárólag Sb-ásványokból, főleg antimonitból állnak, valamint komplex Sb-telepeket (polimetallikus ércesedés), melyek az antimonon kívül főként higanyt, ólmot, rezet, arzént vagy volfrámot tartalmaznak. (Pb-Zn-Ag-Au övezetek). Attól függően, hogy milyen a befogadó kőzet anyaga és szerkezete. Pl. szilikátos, ridegebb környezetben az Sb ércetek telérek formájában jelennek meg, míg karbonátos, képlekenyebb környezetben, valamint metamorf palás kőzetek esetében réteges (sztratiform) alakzatot mutatnak.

BÁNYÁSZATA

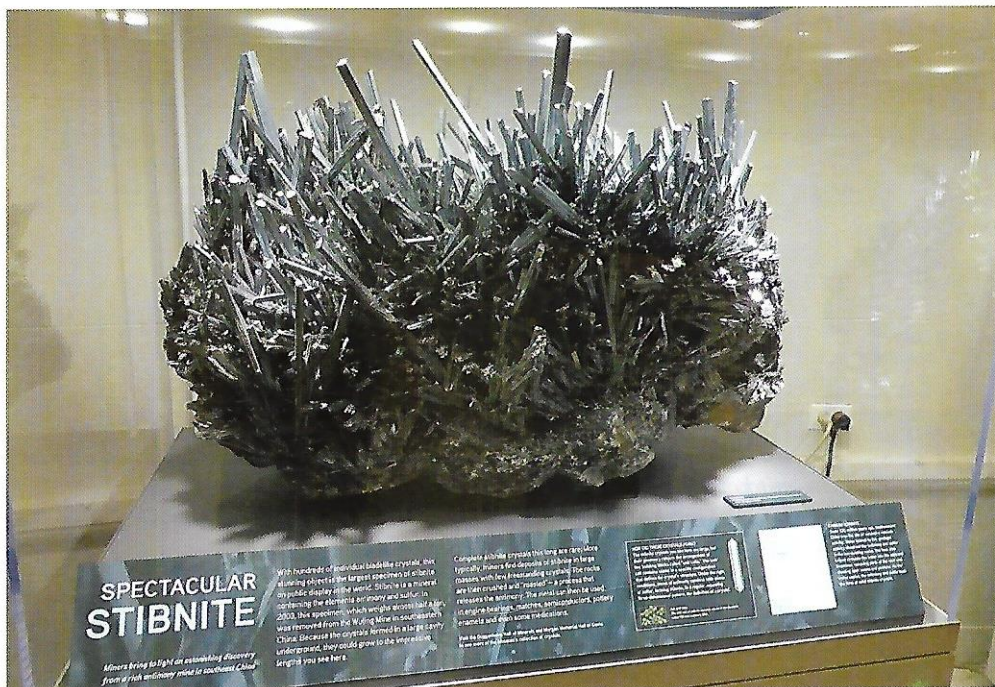
Az antimon ismert földtani vagyonát 4–6 millió tonnára becsülik. Telepeinek egy részén önállóan bányászott érc, máshol kísérőelem. A legjelentősebb antimon termelő országok ABC sorrendben: Ausztrália, Bolívia (20 % EU), Dél-Afrikai Köztársaság,



© The Arkenstone, iRocks.com

4. Több generációs antimonit kristálycsoport, Xikuangshan bánya, Loudi, Hunan tartomány, Kína. Méret: 72 x 45 x 35 mm (<https://www.irocks.com/minerals/specimen/47822>)

Guatemala (7 % EU), Kanada, Kína (74 %), Kirgizisztán, Mexikó, Oroszország (4 %), Peru, Tádzsikisztán (8 %), Thaiföld, Törökország (62 % EU) és az USA. (A %-ok az ország világtermelésben betöltött helyzetét mutatják; a % EU az uniós behozatal %-át mutatja). A bányászati termelés döntő többsége, mintegy 3/4 része Kínából származik. (3. ábra) Fontos Au-Sb telepek Közép-Ázsiában, Szibériában, Dél-Afrikában vannak, Sb-polimetallikus telepek pedig Dél-Kínában, Indonéziában, Ausztráliában (1. táblázat). Hazánkhoz közel Rozsnyó mellett folyik érc kutatás polimetallikus antimonércre (Strieborná), illetve Szerbiában ismert polimetallikus antimontelep (Rujevac). Európában a Strieborná teléren kívül



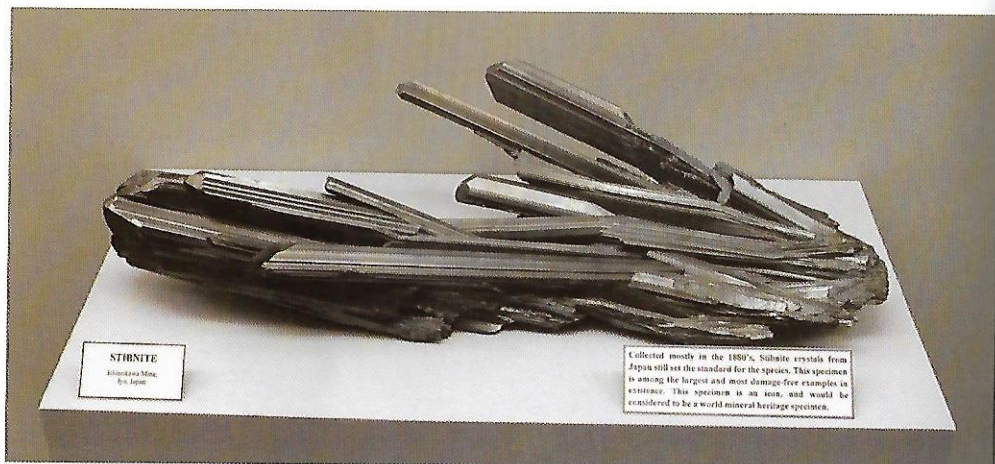
5. A világ legnagyobb antimonit kristálycsoportja, Wuling-bánya, Wuning, Jiangxi tartomány, Kína. Méret: kb. 450 kg, Marc Weill adománya a new yorki Természettudományi Múzeum számára, New York, USA. (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stibnite-1.jpg>)

Toszkánában és Törökországban folynak kutatások antimonércre.

Világhírűek a kínai Xikuangshan (Hunan, Kína) (4. ábra), Wuling és Wuning bányák (Csianghszi, Kína) területéről (5-6. ábra), valamint az Ichinokawa (Shikoku, Japán) (7. ábra) bányáiból előkerülő kristálycsoportok, melyek mérete óriási: 60-80 cm-es kristályok vagy több méteres kusza tús halmazok formájában fordulnak elő. A japán lelőhelyhez hasonlóan mészkőben fordul elő a következő helyeken: Pereta (Toszkana, Olaszország), Lubilhac (Haute Loire, Franciaország). További előfordulásai: Új-Dél-Wales (Ausztrália), Wolfsburg (Harz-hg, Németország), Lesnica (Szerbia), Wheal Boys (Cornwall, Anglia), Az USA



6. Antimonit kristálycsoport, Wuling-bánya, Wuning, Jiangxi tartomány, Kína. Méret: 900 x 750 x 700 mm: Fotó: Jeff Scovil (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stibnite-stibnite_china_giant_scovil.jpg)



7. *Oszlopos antimonit köteg, Ichinokawa bánya /Saijo/, Ehime Prefektúra, Shikoku-sziget, Japán. Méret: 455 mm, 13.3 kg. (<https://www.mineral-forum.com/message-board/download.php?id=58944&sid=16e9c71c090b4f5678131912debcf4ae>)*

számos államában fellelhető, így Idahoban is. Az antimonit a Kárpát-övezetben számos lelőhelyen megtalálható (lásd Sánta Gábor cikkét ugyanebben a számban). Felsőbányán kusza tús halmazai sokszor baritkristályokat dőfnek át dárda módjára, innen ered az antimonit nyelvújítás kori neve: dárdany. Ismertebb lelőhelyek még a felvidéki Körmöcbánya (8. ábra) illetve Selmecebánya. Magyarország területén nincsenek gazdaságilag jelentős antimontelepek, de az antimonit számos helyen megtalálható (lásd Szabó Dávid cikkét a jelenlegi számban).

AZ ANTIMON KINYERÉSE

Az antimon ércből történő előállítását már Dioszkoridész részletesen leírta: ha a „stimmi”-t faszénnel hevítik, fém válik ki, pontosan úgy, mint az ólom esetében. Innen ered az a feltevés, hogy az antimon, mint fém már ismert volt az ókorban, de összetévesztették az ólommal. Noha az alkimisták ismerték a fém kinyerésének módját, az antimont



8. *Antimonit, kvarc. Körmöcbánya (Kremnica) Au-Ag depozit, Besztercebányai körzet, Szlovákia. Méret: 50 x 40 x 45 mm <https://www.mindat.org/photo-712409.html>; © Martin Stevko*

egészen a 17. századig nem jelölték önálló elemként. Az antimon fém előállítása alapvetően két módon lehetséges, elsődlegesen szulfid vagy oxid vegyületének redukciójá-

val, másodlagosan valamely sójának elektrolízisével. A redukción alapuló eljárásnak két altípusa van. Az első esetben az antimon-szulfidot forró vas fémrel redukál-tatják. Mivel a keletkező antimon fém olvadáspontja alacsonyabb, mint a vas-szulfidé, így az antimon olvadt formában könnyen leválasztható. A másik redukciós eljárás folyamán – mely megegyezik a Dioszkoridész által előbb leírttal - az antimon-szulfidot először termikus eljárással megpörkölik, így oxid keletkezik belőle, melyet szénrel redukálnak. A szén a keletkező gáz formájában távozik, így csak az olvadt antimon fém marad vissza. Az elektrolízises eljárást akkor alkalmazzák, ha nagy tisztaságú fémre van szükség pl. mikroelektronikához.

FELHASZNÁLÁSA

Az antimonitból kinyert fém felhasználása igen sokrétű. Kerámia festékként is régóta használják az ólom-antimon sárgát. Kb. 2500 éves zománcozott téglák kerültek elő az ókori Babilon ásatásaiból. Ólommal együtt egy sajátos sárga színt eredményez, melyet nápolyi sárgaként ismerünk. A *nápolyi* jelzőt arról kapta, hogy Nápoly mellett Vezúv környékén tartós, élénksárga földfestékre bukkantak. A nápolyi sárga Európában a reneszánsz idején (15-17. század) terjedt el, felváltva az *ólom-ön sárga* festéket. Teljesen átlátszatlan, jól fedő színt ad, tartós bevonatot képez, ami miatt kedvelt volt a portréfestők körében. Mérgező volta miatt napjainkban *nápolyi sárga* néven más, kevésbé mérgező sárga pigmenteket forgalmaznak. Az antimon tiszta állapotban nem festi meg az üveget, ellenben az antimon-oxid áttetszővé teszi, csakúgy, mint az ön-oxid. Zománcok, mázak és kerámiák készítésénél is hasznos adalék. Az antimon(III)-szulfid és kálium-klorát keverékét

gyufa gyártására használják. Az antimon a lángot zöldeskékre festi. Tűzijátékokban és nyomjelzős lövedékekben alkalmaz-zák. Az elektronikai ipar a nagy tisztaságú antimont diódák, infravörösfény-detektorok és Hall effektuson alapuló eszközök gyártásánál használja fel. Germániumba implantált antimonnal n-típusú félvezetőket készítenek, valamint nyomtatott áramkörök forrasztásához is felhasználják.

Az autóipar is nagy mennyiséget használ fel belőle, mert jól alkalmazható az ólom szilárdítására az ólom akkumulátorok rácsainak gyártásánál.

Ugyancsak szerkezet erősítő tulajdonsága miatt használják ólom-ön-réz-antimon összetételű ötvözetekben a siklócsapágycsapatásánál.

Azbeszt-helyettesítőként 2–7%-ban kerül a gépjárművek fékbetéteibe az antimon. Egyes vegyületeit (oxidok, szulfidok, nátrium-antimonát, és antimon-triklorid) éghető anyagok tűzállóságának fokozására használják. A nyomdaipar hőskorában ólom-ön-antimon ötvözetből készült betűket használtak, mely az ólom mellett 15-25 % antimont és 5-10 % ónt tartalmazott (betűfém). Jelenleg a PET (polietilén-tereftalát) palackok gyártásánál mintegy 90 %-ban antimon vegyületet (Sb(III)-oxid) használnak katalizátorként, mivel ennek katalitikus aktivitása nagy, nem színezi a terméket, költséghatékony (de nem környezetbarát).

ÉLETTANI HATÁSA

Az antimon mérgező anyag, a mérgezés tünetei hasonlóak az arzénmérgezéshez, de az arzén sokkal toxikusabb. Kis adagban fejfájást, szédülést és depressziót okoz. Az antimon tolerálható napi bevétele 6 µg testsúly kg-onként. Nagy adagban gyakori és heves hányáshoz vezet. Érdekesség,

hogy a hidratált kálium-antimonil-tartarátot ($\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), régebben hánytatószerként használták. Mivel a terápiás dózis nagyon közel áll a halálos dózishoz, ezért ma már nem alkalmazzák - szerencsére.

Egyes antimon sók alkalmasak különböző *Leishmania* egysejtű fajok okozta, a bőrt és nyálkahártyát fertőző betegség, illetve vérmétegyfertőzésben (schistosomiasis) szenvedők kezelésére. Ma az egyik legnagyobb gondot és egészségügyi kockázatot a PET palackokból kioldódó biszfenol-A és antimon vegyületek okozzák, melyek kioldódását fokozza, ha a palackba szén-savas, alkoholos, vagy meleg folyadékot öntünk. Utóbbi hatására néhány óra alatt akár 30 ng-nyi is kerülhet abba az italba, amit aztán megiszunk. A másik problémát a nagyvárosok levegőjében megnövekedett antimon koncentráció jelenti a belélegezhető méretfrakcióban (16 ng/m^3), melynek forrása a közúti gépjárművek fékbetétei. Elhasználódásukkal mintegy 15 mg/km lekopó anyagot juttatnak a környezetükbe, melynek kb. 30%-át szálló porként belélegezzük.

BEFEJEZÉS

Az Európai Bizottság rendszeresen közzé teszi azon kémiai elemek listáját, amelyek készletei mára elérték a kritikus értéket. A 2020-ban közzé tett listán 30 kritikus elem szerepel, köztük az antimon is. Sőt az antimon már 2011 óta ott szerepel a listán. Az elem kritikus pozícióját az indokolja, hogy felhasználási területeinek jelentős részéből nem nyerhető vissza s a felhasználással újra a környezetbe kerül. Újrahasznosítása akkor volt magas szintű (kb. 60%), amikor az antimon jelentős részét akkumulátorokban és a nyomdaiiparban használták fel. Ma az újrahasznosított antimon akku-

mulátorokból, elektronikai alkatrészekből, valamint a PET palackok újrahasznosításából nyerhető ki.

Másik fenyegető adat, hogy a felhasználása fokozódik a fejlett világban, ugyanakkor a világ egyik legnagyobb lelőhelye (Xikuangshan bánya, Kína) kimerülőfélben van. Így az innovációtól, az új bányászati technológiák alkalmazásától, a helyettesíthetőség és az újrafeldolgozás terén elért kutatási eredményektől függ, hogy fenntartható lesz-e a ma még elérhető antimon-készleteket érintő körforgásos gazdaság- és iparpolitika.

IRODALOM

CriticEl Monográfiai Sorozat 2: Stratégiai fontosságú ásványi nyersanyagok: MÓRICZ F., MÁDAI F., SZAKÁLL S., TOMPA R. MOLNÁR J.: Antimon., Miskolc, 2013.

Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability COM/2020/474 final, Brüsszel, 2020.09.03., <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>

Mineral Commodity Summaries 2022 - Antimony, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-antimony.pdf>
A.B. RADKOVÁ, H.E. JAMIESON, K.M. CAMPBELL et al. Antimony in Mine Wastes: Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology, Economic Geology, (2023) 118 (3): 621–637. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4937>

SZAKÁLL, S: Ásványrendszertan. Miskolc, 2005.