VÍZVEZETÉKEKTŐL AZ AKKUMULÁTOROKIG

Az év ásványa: a galenit

A Magyarhoni Földtani Társulat 2015-ben indította útjára *Az év ásványa* és *Az év ősmaradványa* programot, melynek célja a földtudományok két pillérének, az ásványoknak és az ősmaradványoknak a népszerűsítése, és a velük kapcsolatos ismeretek terjesztése.

2019-ben az év ásványának a galenitet választották, mely egy ércásvány. Méghozzá az első ércásvány a program történetében, mely jó alkalmat kínál a fogalom tisztázására. Ércnek nevezünk minden olyan ásványkeveréket, melyből gazdaságosan lehet fémet kinyerni. Mivel az érc gyakran többféle ásványból áll (keverék) ezért egyszerre akár többféle fém is kinyerhető belőle. A fém kinyerése szempontjából nem hasznosítható anyagot meddőnek nevezzük. A meghatározásban hangsúly a gazdaságosságon van. Az hogy mi számít gazdaságosnak, az térben és időben eltérő lehet, mert függ az adott kor és terület technológia fejlettségétől, a rendelkezésre álló infrastruktúrától és nem utolsó sorban ez emberi élőmunka igényétől is.

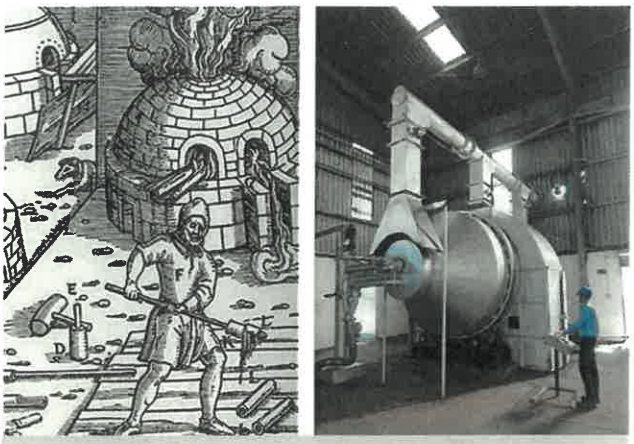
Mindezek alapjána galenit szerencsés ásvány, mert bizonyos helyeken dús érctelepei találhatók, amik gazdaságosan kitermelhetők,. Erre már az ókorban is felfigyeltek. Így érhető, hogy az ásvány elnevezése is az ókori időkre vezethető vissza. A latin eredetű *galena* nevet először az idősebb *Plinius* (Kr. u. 23-79) használta az ólomérc megnevezésére a *Historia naturalis*, azaz a *Természetről* című művében.

Az ásványtan a galenitet a szulfidok osztályába sorolja. Kémiailag nagyon egyszerű ásványról van szó, mely az ólomnak (Pb^{2+}) és a kénnek (S^{2-}) a vegyülete (PbS). Az ásvány megjelenési formája eléggé egyhangú: fémesen csillogó, melyet levegőn állva idővel elveszthet és ettől felszíne sötétszürkévé válik (ólomszürke szín).

Többnyire a kocka, az oktaéder vagy ezek kombinációiként jelenik meg (**1. ábra**). Máskor lépcsőzetes növekedési és hasadási felületek is megfigyelhetők rajta. A leggyakrabban azonban nem látjuk a kristályok egyedi alakját, mert nagyon apró szemcsés, tömeges halmazokat alkotnak. Olykor a kockák lapjain visszaoldódási folyamatok nyomait láthatjuk, mely folyamat egészen odáig elmehet, hogy a kockákból látványos, üreges vázkristályok képződnek.

Ólomforrás

A galenit tehát az ólom érce. Méghozzá a legfontosabb, legnagyobb mennyiségben bányászott elsődleges érce. (Az ólom terméselem formájában is előfordul, de rendkívül ritka.) A galenit átalakulásával másodlagosércek képződnek,melyek a leggyakoribb



2. ábra. Rézmetszet részlet a kupellálás műveletsoráról Georgius Agricola: *De Re Metallica* című 12 kötetes munkájának 9. kötetéből (1556), és egy modern forgó olvasztókemence 2019-ből a Gravita nevű ólomfeldolgozó cégnél (Jaipur, India)

az anglesit ($PbSO_4$), a cerusszit ($PbCO_3$), a wulfenit ($PbMoO_4$), a piromorfit [$Pb_5(PO_4)_3Cl$] vagy a mimetezit [$Pb_5(AsO_4)_3Cl$]. Ezekkel együtt ma több, mint 500 féle ólomtartalmú ásványt ismerünk. Ezek ugyan sokfelé előfordulnak, de gazdasági jelentőségük csekély.

A galenitből kinyerhető ólom egyike azoknak a fémeknek, amelyeket az ember ősidők óta ismer.

Az ólom kinyerése a galenitből régen sem volt bonyolult folyamat. Ma sem az. A legyegyszerűbb módja volt a fém kinyerésének, ha az érc kristályait apróra törték, majd fatűzön hevítették (pörkölték). A kapott ólom-oxidot pedig szénnel redukálva fémólomhoz jutottak (**2. ábra**) A másik előállítási mód szerint az ólom-oxidot galenittel összekeverve pörkölték, így a kéntartalma kén-dioxiddá égett el és fém ólom maradt viszsza. Tekintettel az ólom alacsony olvadáspontjára (327 °C) könnyen formába önthető, alakítható, nyújtható, forraszthető, korrózióálló nehézfém. Ez a viszonylag egyszerűnek mondható előállítási módszerek jócskán hozzájárultak az ólom tulajdonságainak korai megismeréséhez és a fém felhasználásához.

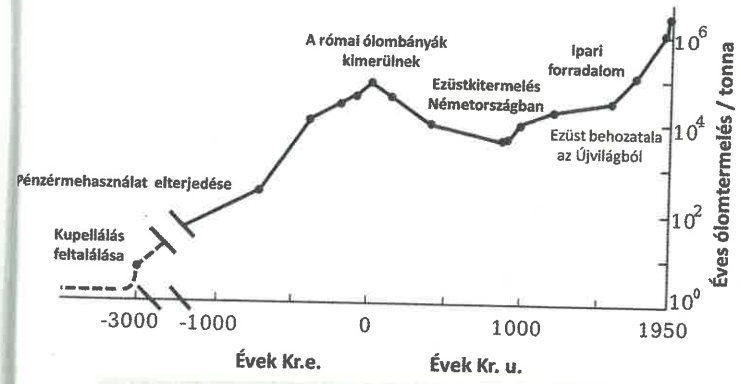
A galenit felhasználása úgy 9000 éve kezdődhetett a Földközi-tenger térségében, a mai törökországi Çatalhöyük (Kr. e. 7500–5700) nevű település közelében, ahol a régészek a jelenleg ismert legrégebbi ólomfeldolgozási helyet tárták fel. Kisázsiában és a Közel-Keleten mindenütt nyomára bukkanunk. A galenit porát Mezopotámiától Egyiptomig fekete szemhéjfestékként, illetve a szem körülrajzolásához, a sminkvonal meghúzásához használták.h. Az egyiptomiak úgy vélték, hogy a galenit vagy antimonit porából kevert fekete szemfesték (*mesdemet*) megvéd a szembetegségektől és a Nap káros sugaraitól.

Babilonban a világ hét csodájaként számontartott Szemiramisz Függőkertjének aljzata is ólomból készült, hogy visszatartsa a nedvességet. A rómaiak vízvezeték-hálózatok kiépítésénél használták előszeretettel. Ezeket két rész ólomból és egy rész ónból álló ötvözettel forrasztották. Hajdan hajófenék bevonására, de tőkesúly gyanánt is alkalmazták. Az ólom-oxidot, vagyis az ólomglétet is felhasználták méghozzá fazekasmunkákhoz.

Róma ólma

A galenit bányászatának ókori csúcspontja a császárkori Róma idejére esik, amikor évi 80 000 tonnát termeltek ki az Ibériai-félszigeten, a Balkánon, az ókori Görögország és Kis-Ázsia területén (**3. ábra**). Az ólmot félkész termékként rudak formájában szállították és forgalmazták a birodalomban. Róma bukását követően a kitermelés drasztikusan csökkent. 900-ban is csak néhány ezer tonna/év volt a kitermelt ólom mennyisége. A közép-európai bányák (elsősorban Selmecbánya, Szatmári bányavidék stb.) termelésének köszönhetően 1000-től folyamatosan emelkedett a termelés egészen az ipari forradalomig (**4. ábra**). Jelenleg kitermelése stagnáló tendenciát mutat, aminek az lehet az oka, hogy ma Európában 60%-ban, az Egyesült Államokban 80%-ban újrahasznosított ólmot használnak. Jelenleg 5 millió tonna/év a világ galenittermelése (ennek értéke 15 milliárd dollár). A Római birodalomban a galenit bányászata azért ölthetett hatalmas méreteket, mert észrevették, hogy az ércben kb. 1%-ban ezüst is van. Az ezüst galenitből történő kinyerése azért volt gazdaságos, mert kevés olyan ezüstásvány-előfordulást ismertek abban az időben, ami kielégíthette volna az egyre növekvő ezüstpénz-forgalom iránti igényeket. A római ezüstdénár igen megbecsült pénznem volt a nagy tisztasága

3. ábra. A római birodalom legnagyobb kiterjedése idején intenzív ólombányászat folyt. A kocka szimbólum a legfontosabb régiókat jelöli.



4. ábra. A világ ólomkitermelésének alakulása Kr.e. 3000-től Kr.u. 1950-ig

miatt. A régészeti feltárások során találtak olyan ólomrudakat, melyekbe nemcsak a tulajdonos volt beleírva, hanem az is, hogy „ex arg", vagyis „ex argentum", ami azt jelenti, hogy abból az ólomrúdból már kivonták az ezüstöt (**5. ábra**). Vagyis a galenitből egyszerre két fémet is ki tudtak nyerni. Viszont az egyik fém az ezüst, az érc 1%-a többet ért, mint a 99% ólom! Csak így képzelhető el az, hogy az ezüst kinyerése során visszamaradt hatalmas mennyiségű ólommal kezdeniük kellett valamit. Jobb híján végig ólomcsövezték a birodalom tehetős nagyvárosait.

Ezeket a mai napig megcsodálhatjuk az angliai *Bath* fürdőiben, Ephesosban, Rómában Caracalla thermáiban vagy éppen a magyarországi Gorsiumban. Az ólom vízvezetékcsöveket a középkortól ismét használni kezdték. Olyannyira, hogy Magyarországon egészen az 1950-es évekig készítettek vízvezetékeket ólomcsövekből. Mára jelentős részüket kicserélték, mégis a régi (100 év körüli) házakban még ma is lehetnek ólomcsövek. Nyelvészeti érdekesség, hogy a vízvezeték-szerelőre az angol *plummer* szót használja, amiben felismerhetjük az ólom latin nevét a *plumbum* szót.

A puha, szürke fém az ókortól kezdve napjainkig a csataterek réme volt. Kezdetben ólomparittyaként alkalmazták, majd megjelnta kézi tűzfegyverekben. A XIV. századtól kezdve kezdték használni a tapaszolt vagy tapaszmentes tiszta ólomgömböket. Alacsony olvadáspontja miatt könnyű volt golyó formát önteni. A puhasága miatt az ólomlövedék jól igazodik a fegyvercső alakjához és kitölti a hézagot, vagyis tömít. A fegyvercsőnek emiatt nem kellett edzettnek és nagy pontosságúnak lennie, ami a fegyvert és a lőszert is lényegesen olcsóbbá tette. Általános célpontok esetében ma sincs szükség acéllövedékre. A vadászathoz, sportlövészethez tökéletesen elegendő az ólomlövedék is.

A középkorban az ólomnak egy másfajta széleskörű felhasználása terjedt el: ez pedig az ólommázas cserépedények használata.A XV. századtól egészen a XX. század közepéig a mázas cserépedények fontos szerepet kaptak a háztartásokban. Az ólommáz elkészítéséhez ólom-oxid port használtak, melyet finom kvarcőrleménnyel és kaolinnal kevertek el. Így egy viszonylag alacsony olvadáspontú anyaghoz jutottak, melyet ólommázként ismerünk. A már egyszer kiégetett agyagedényeket (zsengélő égetés) vonták be a fenti keverék vizes szuszpenziójával, majd ismét kiégették (860—1050 °C között). A tiszta ólommáz színtelen, átlátszó, üvegszerűen fényes bevonatot képez, aminekköszönhetőenaz alatta elhelyezett festett minták szépen láthatók maradtak. Ha más fém-oxidot kevertek hozzá, akkor színes mázak előállítására is lehetőség nyílt: így pl. a vas-oxid sárga, a réz-oxid zöld, a mangán-oxid barna, a kobalt-oxid kék színt eredményezett. Az ilyen cserépedényekben való főzés során azonban ólom oldódhatott ki a mázból, ami mérgezést okozhatott. Az ólommázakat ennek ellenére ma is alkalmazzák, de jobbára csak díszkerámiai célokra.

Az 1600-as évektől kezdődően a kerámiaipar fellendülése nyomán egy olyan új technológiát kezdtek használni az üveggyártásban, amely fémoxidok hozzáadásával, a metszést és csiszolást követően egy káprázatos csillogású üveget eredményezett. Ez volt az ólomkristály. Ólomkristálynak olyan jó minőségű, kis vastartalmú üveget nevezünk, melynek anyagához fénytörést javító, törésmutatót növelő anyagokat (hagyományosan ólom-oxidot) adagolnak. A legalább 24 tömeg %-ban jelenlevő PbO kölcsönzi az üvegnek azt a sajátos csillogást, ami az ólomkristályra olyannyira jellemző. Az oxid az üveg kristályszerkezetébe beépülve egy lágyabb szerkezetet eredményez. Ennek tulajdonítható az ólomkristály pohár zengő-bongó hangja a koccintáskor. Ma a környezetre veszélyes PbO-t gyakran más fém-oxidokkal

5. ábra. Az ókorban hajótörést szenvedett Rena Maiore rakományából származó ólomrúd, melyen még jól olvasható az egykori felirat: „Augustus Caesaris Germanicum", vagyis Germánia tartományból származott ez a példány *(Aglientu, Észak Szardinia)*

Az ólomrúd feliratának végén szereplő „Ex arg" rövidítés arra utal, hogy ebből az angliai Derbyshire-ben talált darabból már kinyerték az ezüstöt.

6. ábra. Az ólom felhasználása

helyettesítik, ezért az „ólomkristály" kifejezés nem fedi minden esetben a valóságot, de az ólomkristály üveg káprázatos csillogásán és hangján ez mit sem változtat.

Az ólom később komoly szerephez jutott a könyvnyomtatásban is. A gutenbergi fordulat új alapokra helyezte a betűmetszést, és lett a tömeges igényeket kielégítő nyomdászat egyik alapvető művelete. A gondosan megtervezett betűk és más írásjelek formáit acél nyomórudak végére metszették (patrica, betűbélyegző). Ezek segítségével ütötték bele a lágyabb vörösréz anyagba a betűk öntőnegatívját, és ez homorú rézlemez (matrica) adta a betűk kiöntés utáni formáját. Gutenberg észrevette, hogy *„a puha ólombetűk a körforgásban elkopnak..."*, ezért a betűk öntéséhez egy betűfém-ötvözetet dolgozott ki, mely az ólom mellett 15—25% antimont és 5—10% ónt tartalmazott. A megfelelő összetételű betűfém nem túl magas olvadáspontú (260—330 °C), olvadéka jól kitölti a matrica finom réseit és lehűlés közben nem zsugorodik. Ellenben megfelelő keménységgel bír, hogy a belőle készült betű ne kopjon el gyorsan. Magát a betűfémet Gutenberg óta évszázadokon át szinte változatlan formában alkalmazták, mígnem a múlt század 70-es éveiben átadta helyét az ofszetnyomásnak, illetve az azt követő, forradalmian új számítógépes nyomdai eljárásoknak.

Az újkorban és napjainkban

Az újkori ipari felhasználás egy igen fontos fejezete az ólomkamrás kénsavgyártás, melyet John Roebuck (1718-1794) vezetett be a XVIII. században, Angliában. Ez az eljárás lett a kémia legelső nagyipari eljárása! Lényege, hogy a pirit pörkölésével katalizátor segítségével kén-trioxidot állítanak elő, melyet vízben nyeletnek el. A képződő kénsav bár híg (60-65 %-os), mégis erősen korrozív. Az ólom az egyetlen olyan olcsó fém, amely a mérsékelten tömény kénsavnak ellenáll azáltal, hogy a felületén egy passzív réteg képződik, mely megvédi a fémet az oldódástól. A továbblépést a nagyobb töménység felé a kontakt kénsavgyártás kidolgozása jelentette 1876-ban, de ebben az ólom már nem kapott szerepet.

Jelenleg az ólom legnagyobb felhasználója a járműipar, hiszen az akkumulátorok nagyon fontos anyaga. Az ólomakkumulátorok nemcsak a hagyományos, de a megújuló energiaforrások (pl. napkollektorok és szélturbinák) energiatárolásában is szerepet játszanak. Ugyanakkor felveti napjaink legégetőbb kérdését is. Nevezetesen, mi lesz a már elhasznált akkumulátorokkal és az ólom visszanyerésével, ha a terjedő Li-ion akkumulátorok kiszorítják őket a piacról.

Mivel a röntgen- és gammasugarakat nagymértékben elnyeli, az ólmot sugárvédelmi felszerelésekben is alkalmazzák. Röntgenvizsgálatnál például jelenleg is ólomköpenyt használnak a dolgozók, hogy megvédjék szervezetüket a sugárterheléstől. Sugárzó anyagok szállításában is fontos szerepet játszik a radioaktív bomlás során keletkező részecskék leárnyékolásában.

A galenitnek egy különleges alkalmazására került sor az 1900-as évek elején. Ekkor fejleszetették ki a detektoros rádiót, vagy másik nevén „kristályrádiót", melyet minden rádió ősének tekinthetünk. A rádiózás hőskorában forradalmi újítást jelentett a kristálydetektoros rádiók megjelenése, melyekben egy galenitkristályhoz érintett acéltűvel (a macskabajusszal) egyenirányították az éterből a rádióvevő antennájára érkező rádióhullámokat. Ezeket áramingadozássá alakították, melyek a fülhallgatóban hangok formájában hallhatóvá váltak. A galenitet, félvezető tulajdonsága miatt, még mindig használják az elektronikában.

Mára az ólom használata — érthető egészségügyi és környezetvédelmi okokból — visszaszorulóban van. A galenit és az ólom felhasználásának az emberiség kultúrtörténetéből fent kiragadott példái arra hívják fel figyelmünket, hogy becsüljük meg természeti erőforrásainkat és mértékkel gazdálkodjunk. Az újrahasznosítás előtérbe helyezésével bánjunk sokkal ésszerűbben a nagy energiabefektetéssel kibányászott ércvagyonnal. Ha ezt a szemléletet át tudjuk adni gyermekeinknek, unokáinknak, akkor talán tanultunk valamit a múlt hibáiból és valamitmég megőriztünk számukra az egykori édenkertből.

HOLLÓSY FERENC

IRODALOM

Aldersey-Williams, H. (2012): Periodic tables. A cultural history of the elements, from arsenic to zinc. Harper Collins Publishers, New York.

Mussche, H. (2006): More about the silver-rich lead of ancient Laurion. L'Antiquité Classique, 75, 225—230.

Voudouris, P. (2018): A field guide on the geology and mineralogy of Lavrion, Attica, Greece. National and Kapodistrian University of Athens, Athens