



Varga Andrea – Raucsik Béla

■ SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék | raucsikvarga@geo.u-seged.hu

# Vonzó (geo)kémia: a 2022. év ásványa, a magnetit kémiai megközelítésben

## Bevezetés

Az „Év fajai” programsorozatokhoz csatlakozva a Magyarhoni Földtani Társulat 2016-tól évente kihirdeti az „Év ásványa” cím nyertesét. Az évi 3–3 jelölt közül közönségzavazatok alapján eddig a gránát (ásványcsoport, szigetoszilikát), a kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), a fluorit ( $\text{CaF}_2$ ), a galenit (PbS) és a turmalin (ásványcsoport, cikloszilikát, boroszilikát) nyerte el ezt a megtiszteltetést. A pandémia következtében, egy év kihagyással, a 2022. év ásványa a magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) lett, amely jelöltársait, a kaolinitet és a gipszet utasította maga mögé. A nyertesekről rendre ismeretterjesztő tanulmányok jelennek meg, az ásványokkal pedig különféle népszerűsítő rendezvényeken (pl. Múzeumok Éjszakája, Kutatók Éjszakája), versenyeken (pl. OKTV) találkozhatnak az érdeklődők. Az írás célja a magnetit bemutatása olyan megközelítésben, hogy az közvetlenül hasznosítható legyen akár a természetben megjelenő kémia tárgyalásakor is.

Az ásványokhoz, az élettelen természet e csodáihoz, mint szeretlen vegyületekhez, számos ponton kötődik a kémia (és a fizika). A korábbi évek nyertesei közül a kőzetalkotó gránát szintetikus rokona, az itrium-alumínium-gránát (YAG) a lézeralitikaiban bukkan fel, a piezoelektromos tulajdonságú kvarc az üveggyártásban nélkülözhetetlen, a fluoreszcencia névadója, a fluorit (folypát) pedig az acélgyártásban jelentős. A félvezető tulajdonságú galenitet egykor kristálydetektoros rádiókba építették, de a galenit az ólom legfontosabb ércásványaként további felhasználási lehetőségekkel büszkélkedhet: nyomdaipari betűfém, lőszerek és akkumulátorok alapanyaga, kopogásgátló benzinaladék összetevője, de alkalmazási területe – többek között – az ólomkamrás kénsavgyártásra is kiterjedt. A börtartalmú, bonyolult és változatos kémiai összetételű turmalin szintén piezoelektromos tulajdonságú, sötét kristályait régebben polarizátorként (turmalinfogó) használták. A gránát és a turmalin ásványcsoportjai egyaránt „okos” ásványokat rejtenek: a geokémiai vizsgálatok során reális kémiai összetételük számos információt szolgáltat a képződési környezet fizikai-kémiai és földtani viszonyairól [1–3].

A stafétabotot 2022-ben átvevő magnetit a vas legjelentősebb ércásványa. Egyik legfontosabb tulajdonsága az aktív mágnesség (ferrimágneses tulajdonságú). Képződésének, előfordulásának és felhasználásának sokszínűsége alkalmassá teszi arra, hogy a földrajzi és a geológiai vonatkozásokon túl kémiai, fizikai, sőt, biológiai jelentőségét is bemutassuk. A magnetittel kapcsolatos leg-

fontosabb – az adott korosztálynak megfelelő szintű – információk ezért az integrált természettudományos világgép kialakítását segíthetik az oktatásban (1. ábra).

## Magnéziai kő vagy mágnesvasérc

A magnetit közismert nevei, a magnéziai kő és a mágnesvasérc (angolul „lode-stone”), elnevezésének ókori görög eredetére, illetve természetes mágnességére utalnak. A magnézium (Mg) és a mangán (Mn; *magnesia nigri*:  $\text{MnO}_2$ , mangán-dioxid) kémiai elemekhez, továbbá a magnezitásványhoz (*magnesia alba*, magnézium-karbonát,  $\text{MgCO}_3$ ) hasonlóan a magnetitet is a thesszáliai Magnesia városáról nevezték el [4, 5].

A magnetit ferro-ferri-oxid, azaz kémiai összetételében a vas(II)- és a vas(III)ionok egyaránt szerepet kapnak. Az eltérő vegyértékű ionok különböző elektronszerkezetére vezethető vissza a ferrimágneses jelleg, arányukat figyelembe véve a magnetit ideális összetétele az  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$  képlettel adható meg. Elméleti vastartalma 72,4%, ezért a legkiválóbb acélgyártási nyersanyag. Amennyiben nagyobb hőmérsékleten képződik a természetben, a reális összetételében a  $\text{Fe}^{2+}$ -t részben Mg, Mn, Ni, Zn, Ti helyettesítheti, a  $\text{Fe}^{3+}$ -hoz társulva pedig Al, Ti, V és Cr épülhet be a rácsba. A helyettesítő elemek közül a titán beépülése gyakran számottevő mértékű. A nagy Ti-tartalmú változatot titanomagnetit néven különböztetik meg, amelyben legtöbbször a titán  $\text{FeTiO}_3$  összetételű finom lemezszerkezet formájában szételegyedik [3, 5–7]. A magnetit legfontosabb ásványtani jellemzőit az 1. táblázat ismerteti.

A többnyire fekete, opak, fémfényű magnetit a köbös kristályrendszerben kristályosodik, általában jól fejlett oktaéderek formájában jelenik meg (2. ábra). Kristályszerkezetének legfontosabb jellemzői 1915 óta ismertek, ugyanis egyike volt azoknak az első ásványoknak, amelyek szerkezetét röntgen-pordiffrakció-

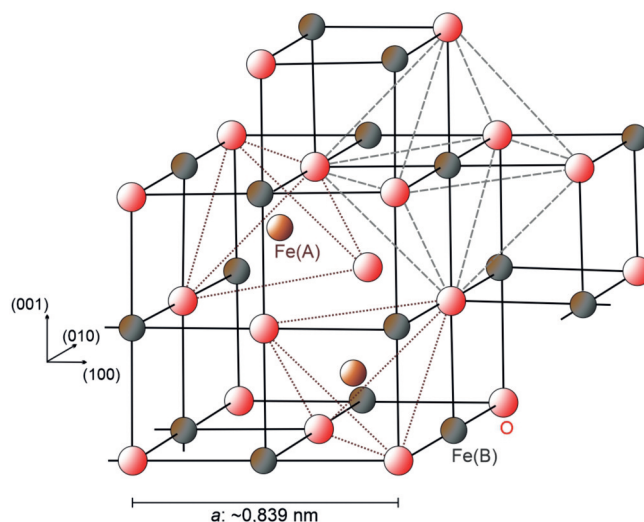


1. ábra. A magnetit természetes mágnesként tantárgyak közötti összekötő kapocs lehet



## KITEKINTÉS

Ásványrendszertani hely	oxidok, spinell-csoport
Képlet	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ vagy $\text{FeFe}_2\text{O}_4$
Kristályrendszer	köbös (szabályos)
Megjelenés	oktaéderez vagy rombdodekaéderez kristályok; tömeges, szemcsés halmazok
Keménysége a Mohs-skálán	5–6
Sűrűség	5,2 g/cm <sup>3</sup>
Hasadás, törés	nem hasad; törése egyenetlen, félig kagylós
Fény	fémfényű vagy félig fémes
Szín	fekete, barnásfekete vagy acélszürke
Porszín	fekete
Átlátszóság	opak
Különleges tulajdonságok	aktív mágneses (ferrimágneses)



1. táblázat. A magnetit névjegye [5–7]



2. ábra. Oktaéderez magnetitkristályok (élhossz: 7 mm) kloritpalában (Pfisch) az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékének Koch Sándor Ásványgyűjteményében

val határozták meg [8]. A magnetit inverz spinell szerkezetű, a  $32\text{O}^{2-}$ -ion által meghatározott, lapcentrált köbös elemi cellájában ( $a: \sim 0,839\text{ nm}$ ) a vas kationjai intersticiális (rácsközti) pozíciókat foglalnak el [5–9]. A Fe(III)ionok fele tetraéderez pozícióban található meg, míg a másik fele a Fe(II)ionokkal együtt oktaéderez rácspozíciót tölt be (3. ábra).

Természetes előfordulásait tekintve a magnetit magmás, metamorf és üledékes eredetű kőzetekben egyaránt gyakori ércásvány (4. ábra). Megfelelő körülmények között hatalmas kiterjedésű érctelepeket formálhat (pl. Svédország: Kiruna, Oroszország: Kurszk, USA: Adirondack, Ausztrália: Tasmania), de elterjedt kis mennyiségű kőzetalkotóként, úgynevezett járulékos elegyrészként is. Neutrális–bázisos magmás kőzetek (pl. andezit, bazalt) alapanyagát sötétre színezik parányi kristálykái, továbbá törmelekes üledékek és üledékes kőzetek (pl. homok, homokkő) helyenként torlatokat alkotó nehézasványaként gyakori [5–7].

A Kárpát-medencében a bánsági kontaktvidék bányáiból (pl. Vaskő, Dognácska; ma Románia) származó kristályai a gyűjtemények féltett darabjai (5. ábra). Hazánkban gazdaságosan kitermelhető mennyiségben sehol sem fordul elő. Szép példányai ismertek a Balaton-felvidék bazaltvulkánjainak kőzeteiből (pl. Badacsony), a Kőszegi-hegység több pontjáról is előkerült kloritpalából, továbbá a Bükk-hegység (Szarvaskő) tartozik a klasszikus lelőhelyek közé [5].

3. ábra. A magnetit inverz spinell szerkezetének sematikus képe, módosított részlet [9]. Jelölések: Fe(A): Fe(III)ionokkal betöltött tetraéderez kationpozíciók; Fe(B): ideális esetben 50–50%-ban Fe(II)- és Fe(III)ionokkal betöltött oktaéderez kationpozíciók

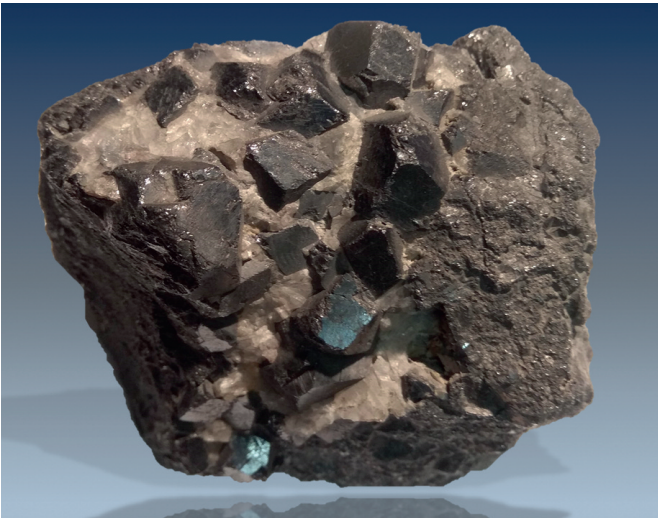
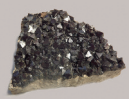


4. ábra. Szemcsés, tömeges kifejlődésű, acélszürke magnetitkristályok alkotta oxidos vasérc (Kola-félsziget) sárgásbarna apatittal (Ca-foszfat változat) az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék gyakorlógyűjteményéből (képszélesség: 6 cm)

### A természetes mágnes

A magnetit mágneses tulajdonságát már az ókori Kínában felhasználták: az első „delejtűket”, azaz iránytűket ilyen természetes mágnesekből készítették. Kevésbé ismert, hogy a kőzetekbe rejtett mágneses ásványok, közöttük például a kőzetolvadékból megszilárduló magnetit is kijelöli a mágneses észak irányát. Az óceánközépi hátságoknál folyamatosan növekedő óceáni lemez bazaltja *fossilis iránytű*ként rögzítette – és napjainkban is rögzíti – a Föld mágneses terének jellemzőit a földtörténet során (pl. a mágneses Északi-sark helyzete, normál vagy reverz polaritás, a földi mágneses dipól átfordulási eseményei). A paleomágneses adatokat, mint az évmilliók alatt történt változások ujjlenyomatát – kiegészítve őslénytani bizonyítékokkal, radiometrikus korhatározási eredményekkel – a relatív idő mérésére, mágneses rétegtani (*magnetosztratigráfiai*) összefüggések feltárására, valamint a kőzetlemezek (pl. kontinensek) vándorlásának jellemzésére lehet felhasználni [7, 10–12].

Természetes mágnes biogén módon szintén kialakulhat. Bio-



5. ábra. Magnetit Vaskőröl (Ocna de Fier, Románia; a minta szélessége 7 cm) az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékének Koch Sándor Ásványgyűjteményében

mágneses magnetit fordul elő a magnetotaktikus (mágneses) baktériumokban, amelyek sejtjeiben membránnal körülvett ferromágneses nanokristályok (*magnetoszómák*) képződnek. A nyúlt prizmás, kubo-oktaéderez vagy oktaéderez megjelenésű kristályokat tartalmazó magnetoszómák gyakran egysoros vagy kettős láncba rendeződnek. A magnetitben mágnesezhetőség szempontjából a *kristálytani [111]* irány a kitüntetett, azaz a dipólus ebben az irányban alakul ki (6. ábra). A biomágnesség passzív módon a földi mágneses erővonalakkal párhuzamosan forgatja el a baktériumsejtet, amely fel- és lefelé irányuló („liftező”) aktív mozgásával a kémiai gradienst követve találja meg a számára optimális életteret, a csökkent oxigéntartalmú és az oldott oxigéntől mentes átmeneti zóna (oxikus–anoxikus átmenet) határát a vízi

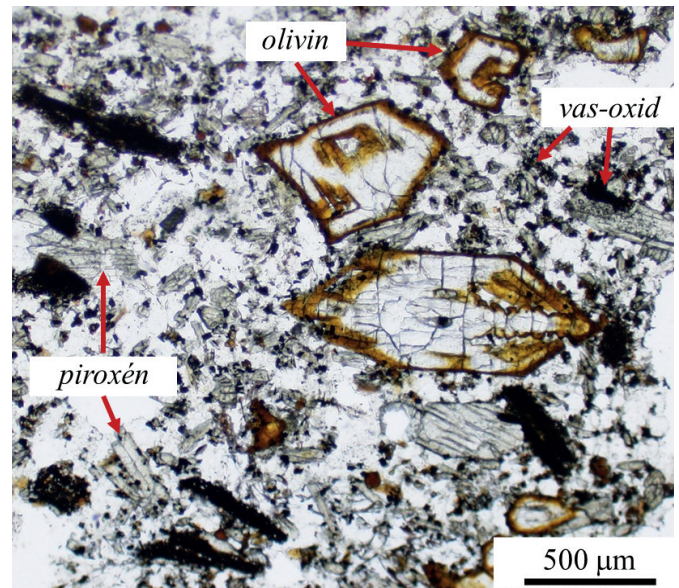
élőhelyen és annak üledékében [13–15]. A mágneses baktériumok elpusztulását követően – megfelelő üledékképződési környezetben – a magnetoszómák parányi mágneses kristályai magnetofossziliaként megőrződhetnek [15].

### Az oxigénfugacitás nyomában

A kőzetöv természetes körülményei között a változó vegyértékű elemek viselkedését jelentős mértékben befolyásolja a környezet oxidációs (redox) állapota, azaz az *oxigénfugacitás* ( $f_{O_2}$ ). Ez egyrészt az olvadékból (magmából) kikristályosodó fázisok sorrendjét szabályozza, másrészt a szilárd fázis összetételét határozza meg. Számos kőzetalkotó ásványban (pl. olivin, gránátok, piroxének, amfibolok, Fe-Ti-oxidok) a vas lényeges összetevő (a vas a föld-

kéreg negyedik legnagyobb mennyiségű alkotója), és többnyire ferro- és ferrikation formájában egyaránt jelen van. Az ásványok  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  aránya a kristályosodás körülményeire, a redoxviszonyokra utal, ami kiemelt szerepet kap a magmafejlődés vizsgálatában (pl. frakcionációs kristályosodás, petrogenetikai modellszámítások), továbbá nélkülözhetetlen ahhoz, hogy az ásványok pontos (reális, a természetes helyettesítéseket is figyelembe vevő) képletét meg tudjuk adni [3, 16–18].

A kőzetek vas(II)- és vas(III)ion-aránya a kőzet szilikátos és oxidos ásványösszetételét is befolyásolja. Adott kémiai összetételű kőzetben a vas a rendszer teljes kémiai összetételének függvényében azokba az ásványokba épül be, amelyek az adott nyomás- és hőmérsékleti viszonyok mellett termodinamikailag stabilak (7. ábra). Miután a magnetit két és három vegyértékű



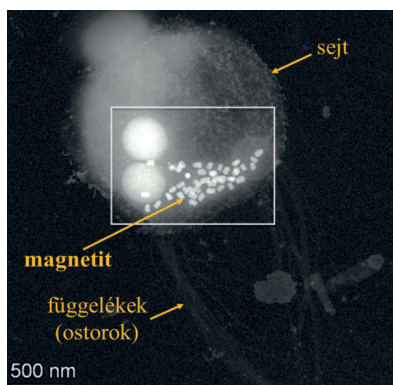
7. ábra. A vas (és a titán) oxidásványai mikrométeres nagyságrendű szemcsék formájában jelennek meg a bázisos összetételű vulkáni kőzetben (kőzettani mikroszkópos kép)

kationt egyaránt tartalmaz, kristályosodása egyértelműen átmeneti oxigénszintű környezetet jelez. Az oxigénfugacitás (és a hőmérséklet) függvényében a magnetit különböző vastartalmú ásványokkal lehet egyensúlyban, amelyek geokémiai pufferekként ismertek (2. táblázat). A redoxpufferek segítségével lehetőség van az oxigénfugacitás szabályozására az ásványok stabilitását feltáró laboratóriumi kísérleteknél [16, 17].

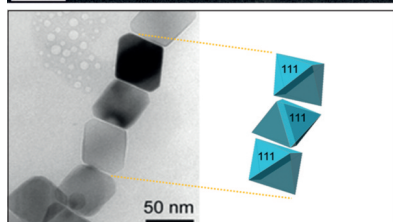
### 2. táblázat. Az oxigénfugacitást szabályozó magnetitalapú geokémiai pufferek [17, 18]

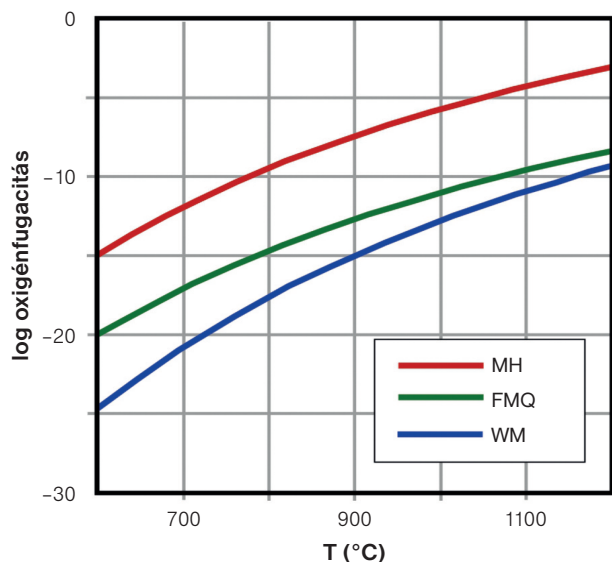
magnetit-hematit	MH-puffer	$4 Fe_3O_4 + O_2 = 6 Fe_2O_3$
fayalit-magnetit-kvarc	FMQ-puffer	$3 Fe_2SiO_4 + O_2 = 2 Fe_3O_4 + 3 SiO_2$
wüstit-magnetit	WM-puffer	$3 Fe_{1-x}O + O_2 \sim Fe_3O_4$

Erősen oxidáló környezetben a vas  $Fe^{3+}$  formában, általában hematitként (ferri-oxid,  $Fe_2O_3$ ) van jelen a vastartalmú kőzetekben. Viszonylag nagy oxigénfugacitás mellett a magnetit az oxigénnel reagálva hematitot képez. Ez az ásvány pár magnetit-hematit- vagy MH-pufferként ismert. Alacsonyabb oxigénszint esetén a magnetit a kvarccal és a fayalittal (szigeteszilikát,  $Fe_2SiO_4$ , az olivinásvány mint szilárd oldat egyik szélső tagja) képez puffert (FMQ-puffer), még alacsonyabb oxigénszintnél pedig egy ke-



6. ábra. Magnetit-magnetoszómák mágneses baktériumokban (transzmissziós elektronmikroszkópi képek), valamint egy közel szabályos oktaéderekből álló lánc részletének vázlatos modellje [14, 15]





8. ábra. Hőmérséklet–oxigénfugacitás ( $\log f_{O_2}$ ) diagram 1 bar nyomáson (MH: magnetit-hematit, FMQ: fayalit-magnetit-kvarc, WM: wüstit-magnetit) [18]

vésbé ismert, nem sztöchiometrikus vas-oxiddal, a wüstittel alkot ásványpárt (WM-puffer). Az FMQ- és a WM-puffereket széles körben alkalmazzák a kőzetkémiai kísérletekben (8. ábra). Az FMQ-puffer a legelterjedtebb a magmás kőzetek képződési körülményeihez tartozó oxigénfugacitás modellezésére [17, 18].

## A magnetit mint katalizátor: az ammóniagyártás

A magnetit nemcsak a geokémiában kap fontos szerepet, de a kémiai technológiában is megtaláljuk. Az ipari léptékű ammóniaszintézisben (*Haber–Bosch-féle katalitikus redukció*) ugyanis kiemelt jelentősége van ennek az ásványnak. Ahhoz, hogy a rendkívül stabil nitrogénmolekulából ammóniát hozzanak létre, olyan anyagra (katalizátorra) van szükség, ami disszociatív módon adszorbeálja a nitrogént (azaz az adszorpció során a nitrogén atomos formában kötődik meg), ugyanakkor az adszorbenssel kialakított kötés nem olyan erős, hogy hátrányosan befolyásolja a további reakciót. A gyakorlatban alkalmazott, széles körben elterjedt technológiák egyikében vaskatalizátort használnak, amelynek összetétele és szemcsemérete meghatározza a szintézis hatékonyságát. A katalizátort nagy tisztaságú magnetit, KOH és hőálló oxid (pl. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) összeömlésztésével készítik úgy, hogy a szilárd ömledéket 5–10 mm szemcseméretűre törjük, majd porózus, nagy fajlagos felületű aktív katalizátorra redukálják [3, 19, 20].

## Magnetit a nanotudományokban

Nagy tömegben előfordulva a magnetit kiváló vasérc, de a mikrovilágban is számos különleges (pl. kőzettani és geokémiai vonatkozású) alkalmazási lehetőség társul hozzá. A mágneses baktériumoknál láttuk, hogy a nanoléptékű (~50–100 nm átmérőjű) biogén magnetit ferrimágneses kristályként a navigáció kiváló eszköze. Ez a mérettartomány az innovatív technológiákban is számos új lehetőséget kínál, azonban ~26 nm-nél kisebb nanokristályok formájában a magnetit mágneses jellemzője megváltozik, *szuperparamágnesessé* válik [21].

Napjainkban egyre nagyobb az érdeklődés a mágneses nananyagok iránt. Közülük a különleges mágneses tulajdonságú, kis

toxicitású, általános biokompatibilitású, stabil és viszonylag olcsó, ~20 nm-nél kisebb szintetikus magnetitkristályok a legkedveltebb nanorészecskék köré tartoznak. Széles körben alkalmazzák az orvosi diagnosztikától (pl. mágnesesrezonancia-képpalkotás, MRI) a környezeti technológiákig (pl. nagy térerősségű mágneses szeparálás, nanokompozit membrán szeparációs eljárások) [21–26].

Az orvosbiológiai alkalmazás érdekében a szuperparamágneses vas-oxid nanorészecskék terápiás és diagnosztikai célú fejlesztése eredményeként olyan felületi bevonattal ellátott mag-héj termékeket hoztak létre, amelyekben a mágneses nanorészecske a magban található. A mesterségesen előállított magnetit nanorészecskék alkalmazhatók MRI-kontrasztfokozó anyagként, helyi mágneses hipertermiában hőforrásként, valamint mágneses hatóanyagok szervezeten belüli célzott szállítására egyaránt [22, 23].

A víz- és szennyvíztisztításban a magnetit nanorészecskék a szuszpendált összetevők (pl. szilárd komponensek, baktériumok) flokkulálását és kiülepését segítik. A vizes közegben kialakuló felületi hidroxil funkció csoportoknak (Fe–OH, Fe–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) köszönhetően kiváló adszorpciós tulajdonságaik lehetővé teszik, hogy toxikus anyagokat, nehézfémeket (pl. Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) távolítsanak el a segítségükkel a vízből. A tapasztalatok alapján savas közegben, a pH 2–5 tartományban a leghatékonyabb az eltávolítás, amely az alkalmazott környezeti feltételek mellett a szennyező minőségétől is függ [24–26].

Figyelembe véve a mágneses nanorészecskékben rejlő potenciált, a magnetit multifunkciós anyagként újabb innovációkban bukkanhat fel a jövőben.



## IRODALOM

- [1] Papp, G.: *Természet Világa* (2016), 147, 2, 73–75.
- [2] Raucsikné Varga, A., Harman-Tóth, E., Felkerné Kóthay, K.: *A Földgömb* (2020 március–április), 54–65.
- [3] Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: *Az elemek kémiája, I–III*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2004. 1834.
- [4] Varga, A.: *GeoMetodika* (2019), 3, 3, 5–18.
- [5] Koch, S., Sztókay, K.: *Ásványtan I–II*, 5. kiadás. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1994, első kiadás: 1955. 936.
- [6] Bognár L.: *Ásványhatározó*. Gondolat Kiadó, Budapest, 1987. 478.
- [7] Medenbach, O., Sussieck-Fornefeld, C.: *Ásványok*. Természetkalauz sorozat, Magyar Könyvklub, Budapest, 1995. 288.
- [8] Bragg, W. H.: *Nature* (1915), 95, 2386, p. 561.
- [9] <https://www.adichemistry.com/inorganic/cochem/spinels/spinel-structures.html>
- [10] Báldi, T.: *Elemző (általános) földtan*. ELTE, Budapest, 1994. 797.
- [11] Cox, A. V., Hart, R. B.: *Plate tectonics: How it works*. Wiley–Blackwell, e-book, 2009. 416.
- [12] Wasilewski, P., Kletetschka, G.: *Geophysical Research Letters* (1999), 26, 15, 2275–2278.
- [13] Pósfai, M.: *Fizikai Szemle* (2009), 58, 5, 174–178.
- [14] Pósfai, M., Lefèvre, C. T., Trubitsyn, D., Bazylinski, D. A., Frankel, R. B.: *Frontiers in Microbiology* (2013), 4, Article 344
- [15] Pósfai, M.: *Földtani Közlöny* (2020), 150, 4, 511–528.
- [16] Harangi, Sz., Szakmány, Gy., Józsa, S., Lukács, R., Sági, T.: *Magmás kőzetek és folyamatok – gyakorlati ismeretek magmás kőzetek vizsgálatához*. ELTE, Budapest, 2013. ISBN 978-963-284-478-7
- [17] Carmichael, I. S. E., Ghiorso, M. S.: *Earth and Planetary Science Letters* (1986), 78, 200–210.
- [18] Frost, B. R.: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (1991), 25, 1, 1–9.
- [19] Bozso, F., Ertl, G., Grunze, M., Weiss, M.: *Journal of Catalysis* (1977), 49, 18–41.
- [20] Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., Maniukiewicz, W.: *Applied Catalysis A: General* (2007), 326, 17–27.
- [21] Ganesan, V., Lahiri, B. B., Louis, C., Philip, J., Damodaran, S. P.: *Journal of Molecular Liquids* (2019), 281, 315–323.
- [22] Stephen, Z. R., Kievit, F. M., Zhang, M.: *Materials Today* (2011), 14, 7–8, 330–338.
- [23] Tombácz, E., Szekeres, M., Illés, E., Jedlovsky-Hajdú, A., Tóth, Y. L., Nesztor, D., Szabó, T.: *Magyar Kémiai Folyóirat* (2019), 125, 1, 35–42.
- [24] Nawi, N. S. M., Lau, W. J., Yusof, N., Ismail, A. F.: *Arabian Journal for Science and Engineering* (2021), <https://doi.org/10.1007/s13369-021-06373-1>
- [25] Rajput, S., Pittman Jr., C. U., Mohan, D.: *Journal of Colloid and Interface Science* (2016), 468, 334–346.
- [26] Zhang, J., Shuang Lin, S., Han, M., Su, Q., Xia, L., Hui, Z.: *Water* (2020), 12, 446, doi:10.3390/w12020446