

SZELÉNYI TIBOR Dr. és VOGL MÁRIA Dr.:

## NAGYBÁNYA KÖRNYÉKI SZFALERITEK SZINKÉPANALITIKAI VIZSGÁLATA.

A periódusos rendszer mellékcsoportjaiba tartozó ritkább elemek határozottan kalkofil jellegűek. Ez az egyik alapoka annak, hogy Cd, In, Ga és Tl aránylag nagyobb mennyiségben fordulnak elő a szulfidos ércekben. Különböző kutatók eddigi vizsgálataiból közismert, hogy fentemlített elemek főképen a szulfidos cinkércekben fordulnak elő. Hogy az említett elemek milyen formában és vegyületben szerepelnek a cinkszulfidokban az még minden egyes esetben nincsen eldöntve. Az In-ről feltételezzük, hogy mint két vegyértékű ion lép be a szulfidokba. Ezt a feltevést alátámasztja az InO és a ZnO kristályszerkezeti és vegyi hasonlósága.

A rendelkezésre álló számos irodalmi adat szerint a szfaleritek In tartalma  $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-1} \%$  között ingadozik. Amennyire a rendelkezésre álló adatokból kitünik, az In tiszta fém állapotban szulfidos ércekből nagyobb mennyiségben két helyen állítják elő u. m. a szászországi Freibergben és Oneida-ban, USA (N. Y.) Ezen utóbbi ércek In tartalma állítólag, 0'0054% és így messze elmaradnak a freibergi szfaleritek In tartalma mögött, amely a 0'1%-ot is eléri. Egyes adatok szerint Anacondában (Montana) az In-t, Ga és Ge-vel együtt, a cinkelektrolízisnél visszamaradó olvadékból nyerik.

A Ga geokémiára vonatkozó adatokat főleg V. M. Goldschmidt idevonatkozó széleskörű kutatásaiból ismerjük. (1.)

A Ga a litoszferában az Al-nek állandó kísérője, ami ionsugarai közel megegyező értékéből (Ga+++ : 0'62 Angström, Al+++ : 0'57 Angström) valamint nagyon hasonló vegyi tulajdonságaikból következik. Amikor a magmatikus kiválások során már a szulfidos ércek képződése is megkezdődik, a Ga kalkofil tulajdonságai annyira érvényre jutnak, hogy az ezután következő kiválásokban a Ga már csak főleg a cinkszulfid kristályokba rakódik bele. A Ga koncentrációja egyéb szulfidos ásványokban viszont kisebb mint az

Al-ásványokban (a Ga koncentrációja ez utóbbiakban Goldschmidt szerint átlagértékben:  $5 \cdot 10^{-4} \%$ ). A Ga azon tulajdonságát, hogy szfalerit kristályok rácsába berakódik, a ZnS és GaAs rácsállandói között lévő hasonlóság magyarázza meg. (ZnS-nél  $a=5'418$  Angström és a GaAs-nél  $a=5'635$  Angström). Újabb kutatások szerint (2.) minden cinkszulfid tartalmaz színképanalitikailag kimutatható mennyiségben Ga-ot. Ezek Ga tartalma 0'0001 — 0'003% között ingadozik. A hidrotermális képződésű cinkszulfidok Ga tartalma E. Einecke (3.) szerint  $10^{-3}$  —  $10^{-1} \%$  között van.

Tekintettel arra, hogy szulfidos cinkércsekben a Ge gyakran nagyobb mennyiségben is előfordul, vizsgálatainkat erre az elemre is kiterjesztettük. Goldschmidt szerint a Ge kalkofil tulajdonságai főleg olyan cinkszulfid képződéseknél érvényesülnek, amelyek alacsony hőmérsékleten, valószínűleg vizes oldatokból képződtek. A cinkszulfidok Ge tartalma 0'3 — 0'0005% között ingadozik.

### KISÉRLETI RÉSZ.

Az általában csak nyomokban előforduló In, Ga, Ge kimutatására és meghatározására a színképanalitikai módszer a legalkalmasabb. Vizsgálatainkat az ultraibolya területen a Zeiss féle »Qu 24« spektrográffal, a látható hullámterületen pedig a Zeiss féle három üvegprizmás spektrográffal végeztük. Ezen utóbbinál felvételeinket szükség szerint vagy a 130 cm gyújtótávolságú autokollimációs kamarával, vagy a 27 cm gyújtótávolságú nagyfényerejű kamarával készítettük. Kiváló vonalélessége miatt legtöbbször megelégedtünk a 27 cm-es kamara diszperziójával és ily módon elkerülhettük a hosszabb és ezért a sorozatos munkánál kényelmetlen expozíciós időket.

Elemzéseinknél arra törekedtünk, hogy a szfaleriteket előzetes vegyi úton való dúsítás nélkül vessük vizsgálat alá. Ily módon elértük azt, hogy a vegyszerek esetleges tisztatlanságait figyelmen kívül hagyhattuk. Mivel előre számolnunk kellett avval, hogy a kimutatandó elemek igen kis koncentrációban lesznek jelen, a legérzékenyebb fényerjesztési módot, az egyenáramú ívet alkalmaztuk. Az elektrodok anyagául elektrolit rézet választottunk, amelyből 7 mm átmérőjű, végeiken megfelelően kiképzelt rudacskákat esztergályoztattunk. A mi céljainknak szénelektrodok nem feleltek meg, mert az In »utolsó vonalai« a cian sávok területébe esnek. Az elektrolit réznek színképanalitikai szempontból való tisztasága közismert és az e helyen szóba jövő elemekre vonatkozóan tisztaságáról meggyőződünk. A Pfeilsticke r-féle magasfrekvenciás gyújtású

megszakított ívet a van Calker által módosított kapcsolásban használtuk. (4.) A magasfrekvenciájú gyújtóáramot a Zeiss-féle Feussner-szikragerjesztő szolgáltatta, amelynek forgó megszakítója a kapcsolásban szükséges szikraközt állítja elő. Az elemzéseinknél kezdetben használt, (hűtött újezüst lemezek között létesített) szikraközt elhagytuk, mert a forgómegszakító szikraköze határozottan jobbnak bizonyult. A magasfrekvenciájú áram előállítására használt Feussner-szikragerjesztő elektromos adatai a következők voltak: hálózati feszültség 110 V, 50 Herz; kapacitás 3000 pF; az önindukciós tekercs teljesen kikapcsolva; a transzformátor szekunder feszültsége 8 kV eff. A Tesla transzformátort, zárókört és higanyos szakítót tartalmazó készüléket magunk állítottuk össze. A Tesla transzformátor primer tekercse tíz menetből, a szekunder tekercs pedig háromszáz menetből állt. A zárókörben van Calker szerint két önindukciós tekercset használtunk, melyek átmérője 70 mm és 350 menettel bírtak. Ezekhez kapcsolódott két darab 2 MF-os szimmetrikusan földelt kondenzátor. A higanyos szakítóban egy wolframacél rúd volt a merülő elektród.

Az egyenáram, illetve a magasfrekvenciájú áram percnként kilencvenszer szakadt meg. A megszakítót úgy állítottuk be, hogy a felvillanások és szünetek időtartamának aránya 1:2 legyen. Az ívfény áramerőssége 5–6 Amp. volt. Az egymástól 3 mm távolságra lévő elektródok között kb. 50 V feszültségesést mértünk. Az expozíció ideje a megszakításokat beleértve három perc volt, ebből tehát a tényleges megvilágítás ideje egy perc. Az alsó, anódnak kapcsolt, elektródon a vizsgálandó anyagot félpercnként megújítottuk.

Mivel ezen dolgozat csak előzetes tájékoztatásul szolgál, egyelőre a pontos mennyileges meghatározástól eltekintettünk és csak a vonalak intenzitásából becsültük meg a szóbajövő elemek koncentrációját. Mint ilyen eljárásoknál általában szokásos, összehasonlító keverékeket készítettünk, amelyek a keresett elemet 0,001, 0,01 és 0,1%-okban tartalmazták. Az összehasonlító keverékeink alapanyaga az átlagos lepörkölt szfaleritek összetételével egyezett meg: ZnO:80%, PbO:12%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:7%, SiO<sub>2</sub>:1%.

A vonalintenzitások könnyebb összehasonlítása végett a spektrográf rése elé egy lépcsős szűrőt helyeztünk. Ezt a kvarclemesre platinkatód porlasztással előállított szűrőt C. Zeiss jeni cég szállította. A szűrő, a teljesen áteresztő lépcsőt is beleszámítva, hat fokozatból állott és az egymás után következő lépcsők fényáteresztő

képességének aránya 2'4 volt. Az elektródok fényét közvetett leképzéssel egy f:80 és egy f:160 mm-es lencsével vetítettük a szűrőre. Felvételeinknél Perutz ezüstezőzin lemezeket használtunk.

#### VIZSGALATI EREDMÉNYEK.

A M. kir. Földtani Intézet igazgatójának, L ó c z y L a j o s dr. egyetemi ny. r. tanárnak megbízásából a visszakerült erdélyi területeken a Nagybánya környéki szfaleriteket vizsgáltuk meg elsősorban. Szfaleritmintáink, melyek begyűjtéséért P a n t ó G á b o r dr. geológus úrnak e helyen is köszönetet mondunk, Felsőbányáról, Kapnikbányáról és Kisbányáról származtak.

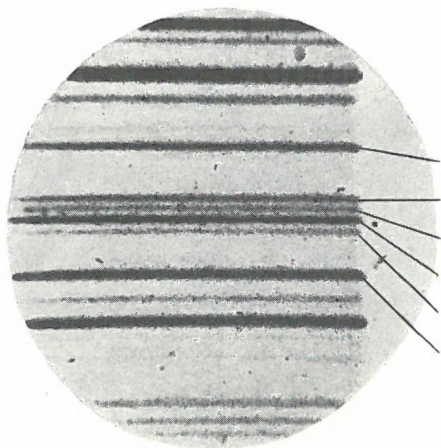
Színképanaliziseinknél a kérdéses elemek alábbi vonalait vetjük figyelembe.

*Indium:* 4511'31 Angström és 4101'76 Angström. Ezek az éles mellékszeries első és ezért legerősebb ívszínkép vonalai. A 4511'31 Angström vonalat a jelenlévő elemek közül egyik sem zavarta. A 4511'3 Angström hullámhosszúságú Cd vonal, amelyet Kayser »Tabelle der Hauptlinien, Ausgabe 1926.« könyvében 4-es erősséggel jelez még magában a fém Cd elektródok között létesített ívben sem volt észlelhető. A 4101'76 Angström hullámhosszúságú In vonallal azonban a 4101'68 Angström hullámhosszúságú gyöngésvonal összeesett. Mivel e két vonal között csak 0'08 Angströmnyi eltérés van, amelyet még az autokollimációs kamara sem old fel, az e vonalak közvetlen közelében lévő három másik vasvonalat u. m. 4101'27, 4100'75 és 4100'17 Angströmöt használtuk fel az intenzitások megbecslésénél összehasonlító vonalakul. A tiszta Fe-ívszínképében a 4101'68 Angström hullámhosszúságú vonal a leggyöngébb, ha a szfaleritek színképében a 4101'76 Angströmnél észlelt a három fentemlített Fe-vonalak egyikével egyenlő erősnek vagy valamelyiküknél erősebbnek észleltük, akkor e körülményből az In jelenlétére következtethettünk. (L. az ábrákat.)

*Gallium:* Vizsgálatainknál a 4172'05 Angström hullámhosszúságú vonalat, amely ez elem látható színképének egyik legerősebb vonala, használtuk fel. Ugyanilyen erősségű az éles mellékszeries első dublettjének 4033'01 Angström hullámhosszúságú másik vonala is, amelyet azonban a 4033'07 Angström hullámhosszúságú erős Mg vonal zavar.

*Germanium:* A 2651'15, 2691'35, és 2592'55 Angström vonalakat figyeltük meg, ezek közül a legerősebb az első helyen álló és általában mind a három zavartalan. Vasdús ércekben a 3651'60

## AZ ELEMZÉSEKNÉL ALKALMAZOTT INDIUM VONALAK (II).



4104·14 Fe

4101·76 In + ·68 Fe

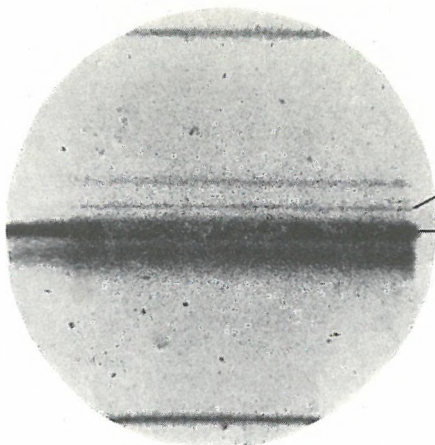
4101·27 Fe

4100·75 Fe

4100·17 Fe

4098·19 Fe

45 ×-ös nagyítás



4511·31 In

4509·39 Cu

45 ×-ös nagyítás



Angström hullámhosszúságú Ge vonal a 2651'73 Angström hullámhosszúságú gyöngye Fe vonallal összeesik és ezért elemzésre fel nem használható.

A következő táblázatos összefoglalásban a különféle szfaleritek színképének »utolsó vonalait« állítottuk össze. A vonalak intenzitását + vagy - jelekkel tüntettük fel. A vonalintenzitások megjelölésére annyi + jelet használtunk mint ahány szűrőlépcsőben még a kérdéses vonal éppen látszott. Ha egy vonalat felvételeinkben észlelni nem tudtunk, akkor azt - jellel jeleztük. Táblázatunkban az In, Ga, Ge vonalain kívül még az Sb, Sn, Ag utolsó vonalait is feltüntettük, mivel ezek a szfaleritekben gyakran előfordulnak.

Lelőhelyek	In	Ga	Ge	Sb	Sn	Ag
Felsőbánya	4511.31 + 4101.76 +	4172.05 ++	2691.35 - 2651.60 - 2651.15 - 2592.55 -	2311.50 +	2863.32 + 2839.98 + 2429.50 +	5465.43 + 5209.02 + 3280.67 +
Kisbánya	4511.31 - 4101.76 -	4172.05 +	2691.35 - 2651.60 - 2651.15 - 2592.55 -	2311.50 -	2863.32 + 2839.98 + 2429.50 +	5465.43 - 5209.02 - 3280.67 +
Kapnikbánya	4511.31 - 4101.76 -	4172.05 +++	2691.35 + 2651.60 + 2651.15 + 2592.55 +	2311.50 ++	2863.32 + 2839.98 + 2429.50 -	5465.43 + 5209.02 + 3280.67 +

A Cd mint előre várható volt, minden szfalerit színképében erős vonalakkal jelentkezett. Jelenlétéből következtetéseket levonni nem volt szándékunkban és ezért vonalait fenti táblázatunkban nem tüntettük fel.

Megjegyezzük, hogy a Scandium (4246'9 és 4023'7 Angström), Thallium (5350'4 Angström) valamint Wolfram (2946'98 és 2896'44 Angström) vonalait színképfelvételeinkben nem észleltük.

A már említett összehasonlító keverékeink segítségével számos felvételünk eredményeinek összevetéséből megállapíthattuk azt, hogy a felsőbányai szfalerit In tartalma  $10^{-3}$  % nagyságrendű és valószínű értéke 0'002 és 0'004% között van. Hogy az ércekben jelenlévő kénnek esetleges zavaró hatását színképfelvételeinkben kiküszöböljük, az érceket 950° C hőmérsékleten lepörköltük.

G. Urbain (5.) azon megállapítását hogy a Ga és Ge tartalmú szfaleritek In-ban szegények a kapnikbányai szfaleritek vizsgálata is megerősítette. A Ga és Ge jelenlétéből a kapnikbányai érceknél még arra is következtethetünk, hogy ezek viszonylag alacsonyabb hőmérsékleten keletkezettek. (L. fent)

Vizsgálatainkból megállapítható továbbá, hogy az In, Ga és Ge tartalmukat tekintve még az egymáshoz közeli lelőhelyeken található szfaleritek között is jelentős különbségek vannak. Ez indokoltá teszi, hogy a magyarországi cinkérccek szisztematikus vizsgálatát tovább folytassuk.

### ÖSSZEFOGLALÁS.

A nagybánya környéki szfaleritek In, Ga és Ge tartalmának meghatározására színeképanalitikai módszert alkalmaztunk. A szfaleriteket előzetes dúsítás nélkül, közvetlenül egyenáramú megszakított ívben gerjesztettük. Az elemek »utolsó vonalait« szükség szerint kvarc vagy üvegprizmás spektrográfokkal fényképeztük. Az In koncentrációját vonalainak erősségéből lépcsős szűrő segítségével és ismert In tartalmú összehasonlító keverékek igénybevételével határoztuk meg.

---

Dolgozatunk a M. kir. Földtani Intézet színeképelemző laboratóriumában készült. E helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki dr. Lóczy Lajos igazgató, egyetemi ny. r. tanár úr ömértóságának, hogy munkánkat szíves érdeklődésével és a szükséges felszerelési tárgyak megszerzésével mindenkor támogatta.

Budapest, 1941. március hó.

### Irodalom:

1. **Goldschmidt, V. M. és Peters Cl.** Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1931. 165.
2. **Papish, J. és Stilson C. B.** Am. Mineralogist, **15**, 1930. 123.
3. **Einecke, E.** Umschau Wiss. Techn. **43**, 246—48, 12/3, 1939.
4. **van Calker,** Zeitschrift f. anorg. Chem. **234**, 179, 1937.
5. **Urbain,** Comptes rendus (Paris) **149**, 1909, 602.

### Hozzászólások:

**Csajághy Gábor:** Rámutat arra, hogy a garantált pro analýsi vegyszerek is tartalmazhatnak szennyezéseket, amelyekről néha igen nehéz megtisztítani azokat. Elismerés illeti az előadókat, hogy vegyszerek használata nélkül sikerült a meghatározásokat véghezvinni.

**Endrédi Endre:** Az In mennyiségének változása a különféle szfalerit-próbákban korrelációban fog állani a Cd-tartalommal. A Ga-ról érdemes megemlíteni, hogy bizonyos nyersvasakban, pl. a middlesborough-iban jelentős mennyiségű Ga-ot találtak, ami a Ga sziderofilijára mutatna. Tudomása szerint ezt Goldschmidt nem említi.