

Elektrické charakteristiky rudných minerálov

VOJTECH GAJDOŠ* ONDREJ ĎURŽA**

* Katedra aplikovanej geofyziky PFUK, Moskovská 1, 801 00 Bratislava

** Katedra geochemie PFUK, Paulínyho-Tótha 1, 801 00 Bratislava

(4 obr. v texte)

Doručené 1. 11. 1979

Электрические свойства рудных минералов

Приводится схема оборудования и метод измерения удельного электрического сопротивления (ρ), коэффициент направления (D) и коэффициент термоэлектродвижущей силы (α) в шлифах образцов пород с рудными минералами. Приведены результаты разных измерений на образцах тетраэдрита, халькопирита и пирита разных месторождений. Изучена и корреляция между величинами измеряемых электрических параметров и содержанием некоторых элементов в измеряемых образцах.

Electrical characteristics of ore minerals

The paper describes a device and methodics for measurements of the specific electrical resistivity (ρ), rectification coefficient (D) and of differential thermoelectrical strain (α) on polished sections of rocks with ore minerals. Results of testing measurements on tetraedrite, chalcopyrite and pyrite from different localities are given. Correlations between single electrical properties and contents of some elements in ore samples are stated.

V ostatných rokoch vyšlo viacero prác venovaných použitiu elektrických vlastností rudných minerálov na riešenie niektorých otázok genézy a vyhľadávanie ložísk nerastných surovín (G. V. Vojtkevič et al. 1965, N. N. Mozgova 1966, T. Suzuki 1970, V. I. Krasnikov et al. 1975, A. D. Titarenko — V. G. Micheev 1976, V. N. Konev 1979). Meranie rozličných elektrických charakteristík, napr. MEO, KU a DTEN, dáva možnosť získať zaujímavé fyzikálne po-

znatky na lepšie poznanie podmienok tvorby rudných minerálov.

Teoretický úvod

Elektrické parametre, ktoré v tomto článku opisujeme, sú úzko späté s elektrickými vlastnosťami pevných látok a charakterizuje ich schopnosť prenášať elektrický náboj (MEO, KU) a schopnosť látok transformovať prijatú tepel-

nú energiu na elektrickú energiu (*DTEN*).

Merný elektrický odpor je vlastne prevrátenou hodnotou elektrickej vodivosti. Pri pevných látkach je vodivosť, t. j. schopnosť prenášať elektrický náboj, daná množstvom voľných elektrických nábojov. Elektrické náboje sú reprezentované elektrónmi (záporné náboje) alebo voľnými miestami (dierami) po elektrónoch (kladné náboje). Ak látka nemá voľné náboje, je izolátorom, ak ich má dostatok, je vodičom. Pri podmienenom výskyte alebo obmedzenom počte voľných nábojov, ide o polovodič. Ak vodivosť polovodiča realizujú elektróny, je to typ *n* (donor), a ak sa realizuje dierami, ide o typ *p* (akceptor). Ak sa v jednej látke strieda polovodičová oblasť typu *p* s polovodičovou oblasťou typu *n* a ak na takúto látku naložíme zdroj jednosmerného napätia tak, že na *p*-oblasť priložíme záporný pól a na *n*-oblasť kladný pól, látka bude vykazovať vysoký odpor a pri opačnej polarite zapojenia nízky odpor. Normalizovaný pomer týchto odporov udáva koeficient usmernenia (pozri vzťah 2).

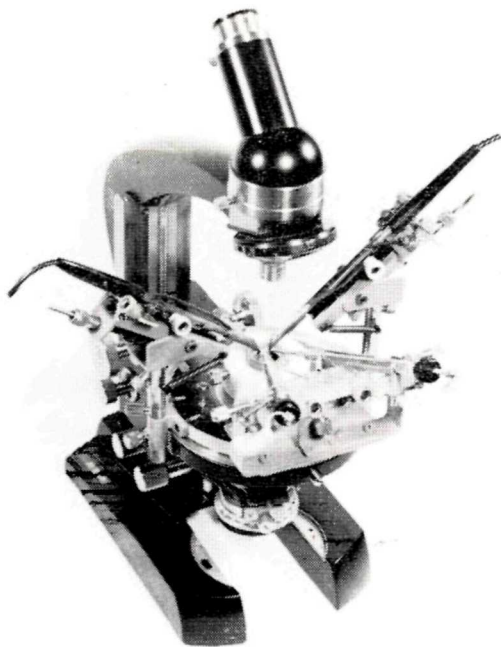
Termoelektrické napätie. Ak nejaký kryštál (vodič alebo polovodič) nerovnomerne zahrievame, v dôsledku väčšieho príkonu tepelnej energie na teplejších miestach vzniká prebytok voľných elektrónov voči chladnejším miestam. Potenciálny rozdiel, ktorý takto medzi nimi vzniká, sa nazýva termoelektrické napätie.

Meracie zariadenie

V poslednom období sme sa na našom pracovisku zaoberali zavedením merania *MEO*, *KU* a *DTEN* na nábrusoch rudných minerálov. Návrh meracieho zariadenia vychádzal zo známych princípov (G. I. Kňazev — V. K. Kudeľa 1970, S. N. Stecenko — V. K. Ku-

deľa 1974) a riešil sa na aplikáciu na rudný mikroskop RU 2 (obr. 1).

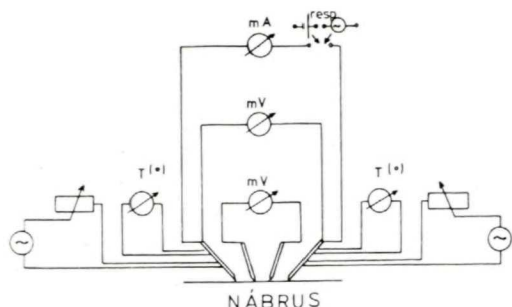
Základ zariadenia (obr. 2) tvoria dva držiaky, z ktorých jeden nesie dve nastaviteľné elektródy na meranie rozdielu elektrického napätia ΔU , druhý nesie dve elektródy slúžiace na vytvorenie tepelného poľa alebo elektrického poľa v meranej vzorke. Elektródy sa na povrch nábrusu fixujú stavacími skrutkami, čo sa kontroluje mikroskopom. Zariadenie skonštruoval V. Kiss.



Obr. 1. Zariadenie na meranie elektrických vlastností rudných minerálov
Fig. 1. Equipment for the measuring of electrical properties in metallic minerals

Použité symboly

MEO — merný elektrický odpor, ρ — označenie *MEO*, Ωm — jednotka pre meranie *MEO*, *KU* — koeficient usmernenia (bezrozmerný parameter), *D* — označenie *KU*, *DTEN* — diferenciálne termoelektrické napätie, α — označenie *DTEN*.



Obr. 2. Schéma meracieho zariadenia
Fig. 2. Schematic electric circuit diagram of the measuring equipment

Meranie MEO. Na uvedenom zariadení sme skúšali dvojelektrodovú a štvorelektrodovú metódu merania MEO minerálov. Z nich sme najväčšiu relatívnu presnosť (10 %) dosiahli štvorelektrodovou metódou pri jednosmernom sytení (obr. 3). Pri tejto metóde sa merný elektrický odpor počíta pomocou vzťahu

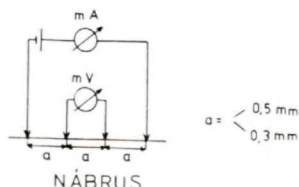
$$\rho = k \cdot \Delta U / I \quad [1]$$

kde ΔU — rozdiel potenciálov, I — intenzita prúdu, k — geometrický koeficient, ktorý závisí od tvaru, rozmerov a vzájomného rozloženia elektród, rozmerov a tvaru skúmaného minerálu a rozloženia elektród v skúmanom mineráli. Vzdialenosť elektród pri meraní bola 0,5, resp. 0,3 mm.

Meranie KU. Tento parameter je definovaný vzťahom

$$D = |R_1 - R_2| / R_1 \quad [2]$$

kde $R_1 < R_2$. Odpor R_1 a R_2 získame tak,



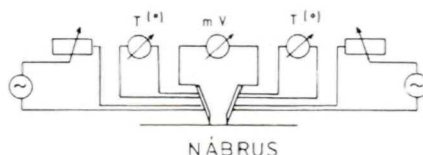
Obr. 3. Elektrická schéma merania merného elektrického odporu
Fig. 3. Schematic electrical circuit for electric resistance measurements

že pri jednom priložení elektród na nábrus zmeriame dve hodnoty napätia: ΔU_1 pri toku elektrického prúdu (I) od prvej elektródy k druhej a ΔU_2 pri toku elektrického prúdu (I) od druhej elektródy k prvej (počiatočné určenie poradia elektród je ľubovoľné).

Meranie DTEN. Meranie DTEN (obr. 4) spočíva v určovaní veľkosti napätia vznikajúceho pohybom elektrónov v meranej vzorke v dôsledku vytvoreného tepelného gradientu. Tepelný gradient sa vytvára pomocou dvoch separátne ohrievaných elektród. Týmto elektródami meriame aj vzniknuté DTEN. Teplota povrchu vzorky v miestach, kde sa meralo napätie, sa meria pomocou medno-konštantánových termočlánkov. Merania DTEN boli urobené pri konštantnom tepelnom gradiente 40–45 °C (pri $T_1 = 80$ –85 °C a $T_2 = 35$ –40 °C), konštantnej vzdialenosti medzi koncami elektród (0,5 mm) a konštantnom tlaku elektród na povrch nábrusu. DTEN vzorky je daný vzťahom

$$\alpha = E_0 / \Delta T \quad [3]$$

kde E_0 — namerané napätie na vzorke, ΔT — rozdiel teplôt medzi meranými bodmi na vzorke.



Obr. 4. Elektrická schéma merania DTEN
Fig. 4. Schematic diagram for thermoelectric power measurements

Praktické merania a výsledky

Pretože ide len o prvú etapu riešenia problematiky, ktorej cieľom bolo zostrojiť prístroj a vypracovať metodiku merania, na jej overenie sa spracovali dva menšie súbory vzoriek. Prvý súbor

tvoria vzorky z rozličných ložísk, najmä pyrit (8 vzoriek) a chalkopyrit (5 vzoriek). Na týchto mineráloch sa meral *MEO*, *KU* a *DTEN*. Do druhého súboru boli zaradené rudné minerály z Rudnians: tetraedrit (41 vzoriek), chalkopyrit (32 vzoriek) a pyrit (13 vzoriek). Na vzorkách tohto súboru sa meral *MEO*, *KU* a na tetraedrite aj *DTEN*.

Všetky merania sa uskutočnili na nábrusoch za konštantných podmienok (izbová teplota, tlak elektród, tepelný režim merania *DTEN* a pod.), čo znižuje pravdepodobnosť objavenia sa náhodných chýb. Pozorované odchýlky sa preto môžu interpretovať ako prejavy vnútorných príčin (defekty kryštálovej štruktúry, vplyv prímiesí atď.).

Tetraedrit. Na tomto mineráli sa skúmala závislosť zmeraného *MEO*, *KU* a *DTEN* od percentného zastúpenia rozličných prvkov v jednotlivých vzorkách. Ukázalo sa, že najväčší vplyv na tieto fyzikálne parametre má izomorfný obsah ortuti, železa, bizmutu a medi. Potvrdila sa priama závislosť uvedených elektrických parametrov od obsahu ortuti a bizmutu a nepriama závislosť od obsahu železa a medi. Chemické analýzy sme prevzali z práce I. Rojkoviča (1975).

Merania potvrdili, že merný elektrický odpor tetraedritov kolíše v závislosti od priemerného obsahu železa a ortuti, čo možno dobre sledovať pri skúmaní priestorovej distribúcie najmä vo vertikálnom smere.

Chalkopyrit. Tento minerál je v Rudňanoch najrozšírenejším. Jeho merný elektrický odpor sa pohybuje v intervale od 0,04 do $26,2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$. Príčina takého širokého hodnotového intervalu je predmetom ďalšieho skúmania. Priestorové zmeny hodnôt *MEO* nevykazujú nijakú výraznejšiu zákonitosť, ktorá by mohla byť odrazom zonálnosti hydrotermálneho zrudnenia.

Z analyzovaných prvkov na elektrické charakteristiky najviac vplýva obsah prvkov Zn, Co, Ni, Mn, Pb. Chemické analýzy sme prevzali z práce V. Streška (1974) a J. Jarkovského (1977).

Celý prvý súbor vzoriek tvoria *n*-chalkopyrity. Maximálne hodnoty α dosahujú $-600 \mu\text{V/deg}$, čo je v zhode so závermi G. I. Kňazeva — J. K. Kudelu (1969), podľa ktorých sú charakteristické hodnoty *DTEN* chalkopyritu od -300 do $-700 \mu\text{V/deg}$.

Pyrit. Tento minerál je druhým najrozšírenejším minerálom v Rudňanoch. Jeho *MEO* sa pohybuje v intervale od 0,05 do $14,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$. Príčiny takého širokého hodnotového intervalu sú predmetom ďalšieho skúmania. Porovnávaním nameraného *MEO* s kvantitatívnymi spektrálnymi analýzami (J. Jarkovský 1977) sme získali údaje o priestorových zmenách *MEO*. Zistili sme, že vo vertikálnom smere možno vo všeobecnosti pozorovať pokles *MEO* pyritu.

I. Rojkovič (1977) rozlišuje štyri generácie pyritu. Vzorky, ktoré sme merali, možno podľa autora rozdeliť do dvoch generácií: sulfidickej periódy typu *a* a rumelkovej. Tieto dve generácie sa prejavujú aj odlišnosťou v *MEO*. Priemerný *MEO* starších pyritov (sulfidickej periódy typu *a*) je $1,67 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$ a mladších pyritov (rumelkovej periódy) $10,55 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$.

Pri meraní *DTEN* pyritov sa zistilo, že väčšina má dierovú vodivosť (t. j. prevládajú pyrity typu *p*). Hodnoty *DTEN* pyritov dosahujú $-180 \div +550 \mu\text{V/deg}$. Aj tento výsledok je v zhode so závermi G. I. Kňazeva — V. K. Kudelu (1969), ako aj D. V. Averadzeho — V. Z. Jaroševiča (1975), podľa ktorých sú pre pyrity charakteristické hodnoty *DTEN* v hraniciach od $+250$ do $+750 \mu\text{V/deg}$. Pyrity typu *n* majú nižšie hodnoty *DTEN*, ako aj nižší *MEO*. Na druhej strane pyrity tohto typu vykazujú vyš-

šiu hodnotu usmerňovacieho koeficienta, čo súhlasí so závermi V. G. Prochorova — A. D. Titarenka (1971). Z analyzovaných prvkov na elektrické parametre najviac vplyva obsah Co, Cu, Bi, Ti. Chemické analýzy sme prevzali z práce V. Streška (1974) a J. Jarkovského (1977).

Diskusia

Uvedené merania potvrdili úzku súvislosť medzi obsahom niektorých prvkov (Co, Cu, Fe, Hg a i.) a namernými hodnotami elektrických parametrov (tab. 3 a 4). Pri ďalšom výskume bude treba podrobnejšie preskúmať vzťah medzi elektrickými parametrami a obsahom prvkov v skúmaných vzorkách (napr. pomer Fe a S v pyritoch). Ďalšie štúdium elektrických vlastností minerálov je účelné orientovať v nasledujúcich smeroch:

1. štúdium zmien elektrických vlastností sulfidov — polovodičov v geneticky rozličných ložiskách;

2. masové štúdium elektrických vlastností minerálov na preskúmaných ložiskách spolu s inými metódami umožňujúcimi zistiť vertikálnu zonalnosť zrudnenia (napr. mriežková konštanta, defekty mriežky, tvrdosť, odraznosť, chemické zloženie, izotopové štúdium, paleotermometria a pod.);

3. ďalší rozvoj presnosti a efektívnosti použitých metód.

Štúdium polovodičových vlastností sulfidov na mineralogické ciele je u nás v počiatočnom štádiu, ale aj tak predbežné informácie potvrdzujú, že aj pomocou nich možno vysvetliť niektoré otázky genézy zrudnenia.

LITERATÚRA

- Arevadze, D. V. — Jaroševič, V. Z. 1975: Zakonomernosti izmenenija termoelektričeskich svojstv sulfidov na vertikalno-zonalnych kolčedanno-polimetalicheskich mestoroždenijach južnoj Gruzii. *Geol. rud. mestorožd. (Moskva)*, 17, 5, s. 62—72.
- Jarkovský, J. 1977: Štúdium distribúcie prvkov v siderite, baryte, chalkopyrite a pyrite z ložiska Rudňany. *Manuskript — Katedra geochémie PFUK Bratislava*, 190 s.
- Kňazev, G. I. — Kudela, V. K. 1969: Poluprovodnikovye svojstva galenitov i piritov kak kriterij uslovij rudoobrazovaniya. *Kiev, Naukova dumka*, 113 s.
- Konev, V. N. 1979: Termoelektričeskije svojstva sulfidov odnovalentnoj medi. *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. materijaly*, 15, 3, s. 55—60.
- Krasnikov, V. I. et al. 1975: Nekotoryje voprosy metodiki izučeniya termoelektričeskich svojstv rudnych mineralov i interpretacija rezul'tatov izmerenij. *Sov. Geol. (Moskva)*, 18, 8, s. 107—116.
- Mozgova, N. N. 1966: Ob otrazaťel'noj sposobnosti, mikrotverdsti i termo-eds galenita v svyazi s izomorfnyimi primesami serebra i vizmuta. *Geol. rud. Mestorožd. (Moskva)*, 8, Nr. 3, s. 63—71.
- Prochorov, V. G. — Titarenko, A. D. 1971: Elektroprovodnosť i vyprjamľajuščije svojstva prirodnogo pirita. *Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč. Ser. 2 (Leningrad)*, 100, 2, s. 163—170.
- Rojkovič, I. 1975: Mineralogicko-geochemický výskum ložiska Rudňany. *Manuskript — GÚ SAV Bratislava*, 12. s.
- Rojkovič, I. 1977: Mineralogicko-geochemické štúdium opakných minerálov na ložisku Rudňany. *Manuskript — GÚ SAV Bratislava*, 232 s.
- Stecenko, S. N. — Kudela, V. K. 1974: Izučeniya termoelektričeskich svojstv rudnych mineralov pod mikroskopom. *Mineral. Sbor. (Lvov)*, 28, 1, s. 31—39.
- Streško, V. 1974: Analyticko-geochemické štúdium niektorých sírnikových minerálov atómovou spektroskopiou. *Manuskript — Geofond Bratislava*, 165 s.
- Suzuki, T. 1970: Svyaz meždu nekotoryimi svojstvami piritov i ich obrazovanijem. In: *Ontogenetičeskije metody izučeniya mineralov. Moskva, Izd. Nauka*, s. 64—89.
- Titarenko, A. D. — Michejev, V. G. 1976: Vozmožnaja ocenka perspektivnosti rudoprognozirovaniya po elektrofizičeskim svojstvam pirita. *Geol. i geofiz. (Novosibirsk)*, Nr. 5, s. 55—60.
- Vojtkovič, G. V. et al. 1965: K voprosu o prirode termoelektričeskogo effekta v mineralach. *Dokl. Akad. nauk SSSR (Moskva)*, 162, 1, s. 169—172.

Electrical characteristics of ore minerals

VOJTECH GAJDOŠ — ONDREJ ĎURŽA

For measurements of physical properties of measurements of physical properties of rocks rocks and minerals, the authors designed a device and proposed methodics for the measurement of the thermoelectrical power α (fig. 4), of the specific electrical resistivity ρ (fig. 3) and that of the rectification coefficient D . The device constructed by V. Kiss has been designed so that it is possible to utilize in attachment to the ore microscopy RU 2. The device has been tested by measurements on polished sections of chalcopyrite, pyrite and tetraedrite from Rudňany. Results

revealed reliability and good reproducibility of measured values. Obtained electrical characteristics were correlated with percentual contents of some elements in ores (Hg, Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Pb, Bi and Ti). A close correlation between contents of some elements and the measured electrical parameters has been confirmed. For the further research it is necessary to broaden the ascertained correlations to further elements and so deduce influences of element contents in ores on their electrical parameters.

Preložil I. Varga

AKTUALITA

Výskyty barytu v spodnom triase tribečskej série

JÁN JAHN

Нахождение барита в нижнем триасе трибечской группы

В нижнем триасе упаковки Трибечских гор встречается барит в двух генетических типах: кварцгидротермальные жилы вместе с лазулитом, цинабаритом, пиритом и гематитом. Второй тип моложе и приурочен к системам трещин и находится вместе с кварцем.

Baryte occurrences in the Lower Triassic of the Tribeč group

Baryte of two genetic varieties occurs in Lower Triassic rocks of the Tribeč Mts. The first variety is confined to hydrothermal quartz veins together with lazulite, cinnabar, pyrite and hematite. The second variety is younger and it occurs in fissures together with quartz.

O výskyte barytu v Tribeči je iba niekoľko údajov. V permských vulkanitoch chočskej jednotky je baryt v mineralogickom množstve známy z viacerých lokalít v severovýchodnej a východnej časti (Kuthan et al. 1963, Vozár, 1976). Baryt v spodnom triase

tribečskej série je známy z lomu Lupka na SZ od Nitry. Vyskytuje sa spoločne s lazulitom, kremeňom, sericitom a mastencom (Seikanina, 1957).

Pri mineralogickom štúdiu hornín spodného triasu tribečskej (obalovej) série sa