

A kovásznai forrásköüledék analizise módosított Winkler-féle eljárással.

Írta: GRASSELY GYULA.

Dr. Bányai János geológus-tanár gyűjtéséből intézetünkbe küldött vizsgálat céljából néhány forrásköüledéket. A darabok a *kovásznai Hankó-forrásból* származnak. *Dr. Koch Sándor* professzor úr, az Intézet igazgatója a küldött anyagot nekem adta át és egyben megbízott a kért vizsgálat elvégzésével, melynek először is a forrásköüledék ásványi összetételének, majd pedig ezt követőleg, vegyi összetételének megállapítására kellett irányulnia.

Az irodalomban meglehetősen gyéren találunk adatokat az arzéntartalmú forrásköüledékekre vonatkozólag. Az arzén vizek ásványi tartalomra nézve ritkaság számba mennek és igen nagy fontosságúak. Ezeknek a *Kovásznán* előforduló forrásoknak a vizét már több ízben megelemeztek és csodálatos, hogy az elemzési adatok között maga az arzén, ez a könnyen kimutatható anyag nem szerepelt. Pedig a forrásokból kifolyó víz szinte a szemünk láttára rakja le az arzént tartalmazó és feltűnő színű ércet, az élénk sárga auripigmentet és a hajnai-vörös realgárt. Már 1859-ben feltűnt ez az érdekes tarka ásványtársaság *Kenyeres Károly*, az ott fürdőző hadbírónak és a bécsi Földtani Intézetbe beküldött példányai alapján hivatalosan is megállapították az arzén jelenlétét. (Jahrb. k. k. geol. Reichsanst. Wien, XI. 1860.)

Az ügy akkoriban sem gyógyászati, sem tudományos szempontból nem keltett feltűnést, még csak annyit sem, hogy a későbbben vizelemzést végzők különös figyelemmel lettek volna az arzén kimutatására. Az ügy feledésbe ment és csak 1910-ben került ismét napirendre igen szűk tudományos körben, amikor *Leitmeier* a meszes lerakódásokkal foglalkozva vizsgálata alá vette az innen származó példányokat és kimu-

tatta az arzénés ércek mellett előforduló aragonitnak a fontosságát (a már előbb felismert termés S mellett). Az aragonit keletkezésére vonatkozó megfigyeléseihez szolgáltatott ez a székelyföldi ritkaság igen értékes adatokat. (Neues Jahrb. f. Min. I. Teil; 1910. Bányai János: A Székelyföld természeti kincsei és csodás ritkaságai. I. kötet, Székelyudvarhely 1938. p. 132.)

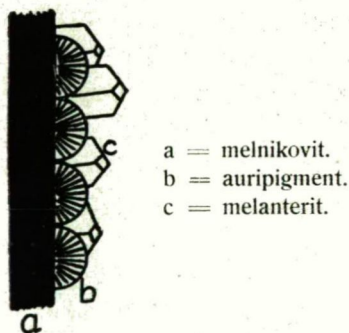
Kovácsnán a Hankó-forrás vizéből lerakódó *aragonit*, *realgár*, *auripigment* és *kén az agyagpala* darabjait ragasztja össze kemény breccsiává. Az arzéntartalmú realgár, auripigment előfordulása már régebbi idők óta ismeretes és érdekes, hogy a szinte szemünk előtt lerakódó arzént eddig még nem mutatták ki a vízanalízisben. Pedig benne van és ezért a ritka arzénos gyógyvizeinknek egyik legfontosabb lelőhelye ez az előfordulás. (Bányai János: A Székelyföld stb. p. 125.)

A küldött darabok külsőre is nagy változatosságot mutatnak. Tömött, kemény. Híg sósavval megcseppentve erősen pezseg. Színe az auripigment, illetve a realgár tartalomtól függően erősen változik. Ahol nincsen benne, illetve csak minimális mennyiségű arzénszulfidot tartalmaz, színe szürkésfehér. Ettől a szürkésfehér színtől az auripigment sárga színén át realgár hajnalvörös színéig minden átmenet megtalálható. Némelyik darabon makroszkóposan is megfigyelhető az arzénszulfidok réteges kiválása.

Az auripigment, illetve a realgár kiválása után egy ideig szünetelt ezek kiválása és csaknem tisztán a karbonátok rakodtak le, vagy teljesen zárványmentesen, vagy egészen kevés arzénszulfiddal szennyezve, majd ismét egy arzénszulfid réteg rakodott le. Az arzénszulfidok helyenként egész kis erecskéket alkotnak a karbonátban, máshol pedig az alkotórészek úgy átmegeg átszövök egymást, hogy szabad szemmel nézve az anyag teljesen homogénnek látszik. Számos helyen kalcit ereket, valamint a felületen kalcit bevonatot lehet megfigyelni. Ezek a bevonatok, illetve erek hol csaknem tiszta kalcitból állanak, hol meg arzénszulfidoktól színezettek. Elszórtan egyes kristálykák is megfigyelhetők voltak, lapos romboederek alakjában. Amint a mikroszkópi vizsgálatokból kiderült és a fényképek is jól mutatják, összetétele rendkívül változó. Szinte cm²-ről cm²-re más és más a karbonátok és szulfidok mennyi-

megyei Urvölgyről, de elsősorban a fiatal kőzeteinkhez kötött hidrotermális előfordulások: Magyar Érchegység (Selmec-, Körmöcbánya), Szatmári bányák (Felsőbánya, Erzsébetbánya) és az Erdélyi Érchegység bányái (Vöröspatak, Zalatna, Nagyág, Ruda) bányahelyeiről. Kristályosodott példányokat szerinte csak Szomolnok és Nagyág szolgáltatott. *Zepharovich* csak az erdélyi Kisbányáról és Vásártelkéről említi. *Gaál I. Dévár* írta le. A magyar melanteritekről szóló legfrissebb adat *Zsivny V.* közleménye, aki a Gömör megyei Alsósajóról egy tömött, bevonat alakjában megjelenő melanterit analízisét közli.

Kristályosodott hazai melanteritről pontos leírást nem találunk, ezért tarthat érdeklődésre számot a Felsőbányáról kikerült gazdag és igen szép kristályokban megjelenő anyag. Gél állapotban levő fekete vasszulfidra — melnikovit az ásványtani neve — aranyása, sugaras-rostos auripigment

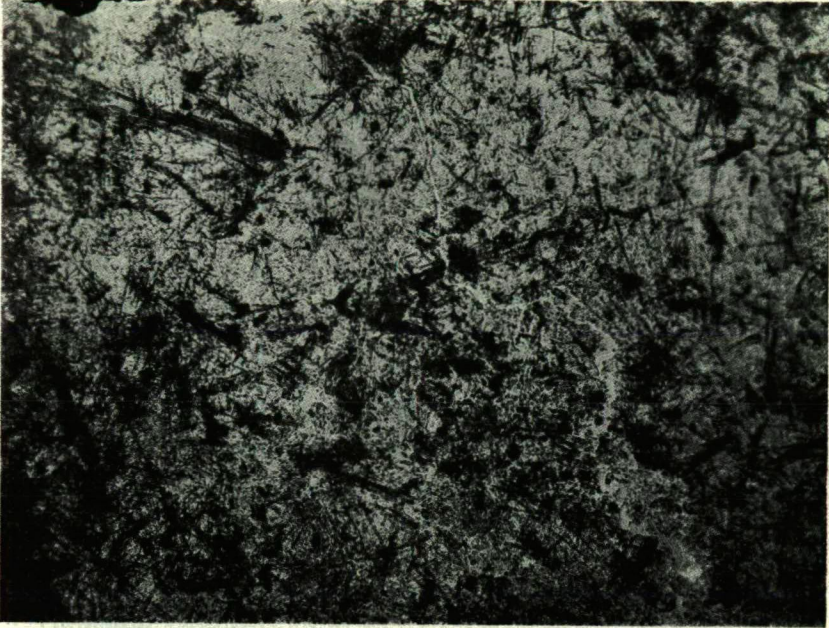


- a = melnikovit.
- b = auripigment.
- c = melanterit.

1. ábra.

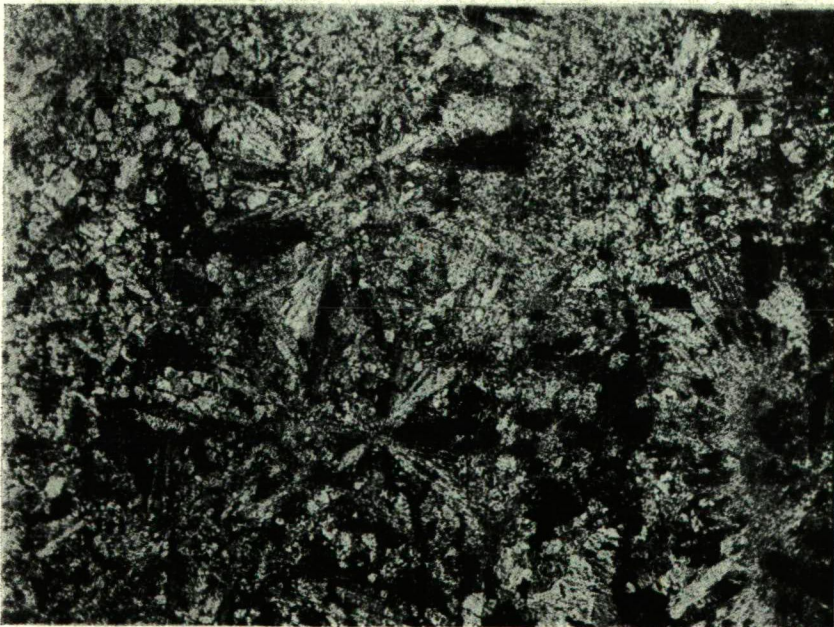
gömböcskék települtek. Ez az auripigment a hűlő apomagma-tikus hidrotermális oldat szülötte, tehát primér ásvány. Erre a primér auripigmentre kristályosodtak ki a melnikovit elbomló anyagából keletkező szekundér melanterit nagy, sokszor 1,5 cm-es átmérőt elérő kristályai. A melanterit kristályokban gyakori az auripigment zárvány, amely szintén a keletkezési sorrendet bizonyítja. (1. rajz).

A vizsgálatoknál különös nehézség adódott. A melanterit a jelzett 7 molekula kristályvizét csak párás levegőben tartja meg, a normális szobahőmérsékleten vizét elveszti és zöldes-fehér porrá esik szét. A goniométeres mérések során sokszor



1. kép.

Phot. Dr. Mezösi



2. kép.

Phot. Dr. Mezösi

ségének aránya. A mikroszkópos vizsgálatnál is kb. ugyanezt mondhatjuk. A kalcit szabálytalan szemcsék alakjában jelenik meg. Méretei két nagyságméretben mozognak. Ezekben belül a szemcsék nagyjából egyenlő nagyok. A nagyobb szemcséjű kalcit mérete átlagban 105 mikrontól 138 mikronig terjed. Ebben a szemcsenagyságú kalcitban lép fel azután elszigetelten a kisebb szemcsenagyságú.

Néhol egész szabályos kis „szimmetrikus teléreként” huzódik az auripigment a kalcitban. Középen huzódik egy vastagabb auripigment ér, vastagsága átlag 620—630 mikron, két oldalról csaknem zárványmentes kalcit kíséri, majd ugyancsak két oldalról a kalcit rétegek után egy-egy vékonyabb auripigment erecske következik, párhuzamosan futva a középsővel. A köztes kalcit réteg vastagsága 64 mikron. Érdekes megfigyelni, hogy míg máshol a kalcit szemek szabálytalanok ugyan, de csaknem izometrikusak, addig az auripigment erek mellett huzódó kalcit szemcséi megnyulnak és oszlopos alakot öltenek. Számos helyen lehet az auripigmentnek ilyen telérszerű fellépését tapasztalni, máshol meg egészen szabálytalanul tömörülve alkot betelepüléseket a kalcitban.

Néhol igen jól ki lehet venni az auripigment szálas pama-tait. A 3. fényképen is jól láthatók az auripigment szálak. Ezen a részen a szálak átlagos hossza 48—50 mikron.

Ugyancsak jól felismerhetők helyenkint az aragonit sugaras rostos kötegei is. Az egyes sugarak átlagos hossza a vizsgált csiszolatokban 230—250 mikron.

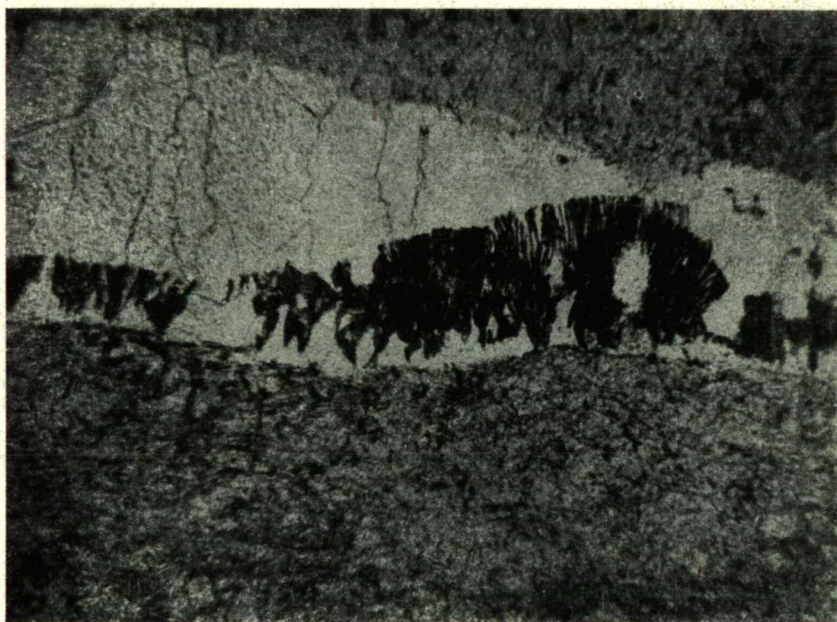
Amint a kvalitatív vizsgálatokból kiderült, a karbonát *Ca-, Mg-, Fe-karbonát*, és a szulfidos rész *As szulfid*, vagyis a meghatározandó alkotórészek:

Ca, Mg, Fe, CO₂, As, S.

Az analízisnél a széndioxid meghatározására szerettem volna a *Winkler féle módszert* alkalmazni, mint a legpontosabb módszerek egyikét. Lényege az, hogy a karbonátból só-sav hatására fejlődő széndioxidot megfelelő koncentrációjú KOH-ban nyeleti el és az elnyelő készüléknek méri a súlyszaporulatát. A kivitelezésnél a széndioxid tökéletes kitézésére a következő módszert használta: A fejlesztő oldalsővébe né-

hány szem granulált zinket tett, melyet a karbonát oldódása után a fejlesztőbe berázott és az így fejlődő hidrogénnel úzta ki a fejlesztőben visszamaradt CO_2 -ot. Ebből a bemérésből azonban nem dolgozik tovább, csak a széndioxidot határozza meg.

Így, eredeti formájában használni nem tudtam, még pedig a következő okokból. Mint már említettem, Winkler a karbonátból meghatározza a széndioxidot és a beméréssel nem

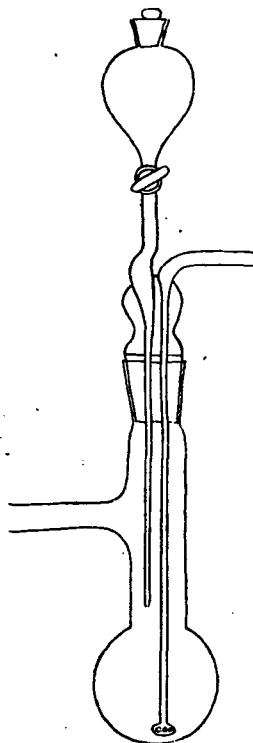


3. kép.

Phot. Dr. Mezősi

dolgozik tovább. A vizsgálati anyagom Ca-, Mg-, Fe-karbonát és As-szulfid szövetéke. Most tehát nemcsak az oldatba vitt karbonát alkotórészei lesznek jelen, hanem a szilárdan visszamaradt szulfidos részek is. Az a lehetőségem sincs meg, hogy egy próbából határozzam meg csak a széndioxidot és egy másik bemérésből a többi alkotórészeket, mivel az anyag rendkívül különböző összetételű és még a közvetlenül egymás mellől vett próbákból készített analizisek is igen nagy eltéréseket mutatnak. Arra sem lehet számítani, hogy nagyobb mennyi-

séget porítok és ekkor lesz elegendő vizsgálati anyagom ahhoz, hogy az analízist több bemérésből végezhessem el. Ezt a szempontot lehetőleg hagyjuk figyelmen kívül, mivel ásványanalíziseknél, a közönséges ásványokat leszámítva, rendszerint csak igen kis mennyiség áll rendelkezésünkre. Az eredeti Winkler féle módszerrel a zink egy része oldatba megy, míg



1. ábra.

másik része feloldatlan állapotban visszamarad. Minden esetben a zink zavarja az analízis további menetét, ha az oldattal tovább akarnék dolgozni. Ezt elkerülendő, a széndioxid k-üzésére szolgáló hidrogént nem a fentemlített módon fejlesztetem, hanem egyenesen hidrogénáramot vezeték be a fejlesztőbe. Ennek megfelelően az eredeti Winkler féle feltáró készüléket némileg át kellett alakítanom.

Így elkerülöm a zink jelenléte okozta nehézségeket, azonkívül a hidrogénáram gyorsasága és tartama is teljesen tet-

szésemtől függ. Az anyag bemérése után összeállítom a készüléket és hidrogént vezetek át rajta. Ezután mérem az elnyelő készüléket. Majd most újra rákapcsolom a készülékre és megfelelő koncentrációjú sósavat adok a feltáró lombikba a csapoc tölcseren keresztül. Amint a gázbuborékok fejlődése megszűnt, megindítjuk a hidrogénáramot s kb. 20—30 percig hagyjuk az elnyelőn lassú áramban átbuborékolni. Az elnyelőt ezután ismét mérjük. Tehát röviden összefoglalva a változtatásokat és azok szükségességének indokolását: Winkler az anyaggal nem dolgozik tovább CO_2 tartalmának meghatározása után. Igen sokszor azonban, mint a jelen esetben is, nem dolgozhatunk külön-külön bemérésekből, hanem a teljes analízist egy próbából kell elvégeznünk. Éppen ezért a széndioxid kiűzésére használt hidrogént nem a feltáró lombikban levő sósavas oldathoz hozzáadott zink segítségével fejlesztjük, hanem megfelelő mosókon és szárítókon keresztül kívülről vezetjük be. Így a zink használatát kiküszöböltük és a maradékkal zavartalanul dolgozhatunk tovább és az egész analízist egy bemérésből elvégezhettük.

Az alkotórészek közül először a CO_2 került meghatározásra a már előbb ismertetett módon. Az oldáshoz 10%-os sósavat használtam. Ezután a visszamaradt szulfidos részt leszűrtem. A szüredékben volt a Ca, Mg, Fe. Először a vasat választottam le ammoniákkal, szűrtem, izzítottam és mértem Fe_2O_3 alakban. Ezután került sor a Ca és Mg szétválasztására. A szétválasztást Winkler előírásai szerint végeztem. A Ca-ot ecetsavas közegben választottam le $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alakban. Szüredékéből lett leválasztva a Mg ammoniás közegből nátriumhidrophoszáttal $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alakban. Szárítása $\frac{1}{4}$ óráig szobahőmérsékleten, chlórkalciumhexahidráttal szárított levegőáramban történt.

Már most a szűrőpapíron maradt a szulfidos rész. Ez a szulfidos rész auripigment, vagy realgar, illetve a kettő együtt. Ezeknek oldására *Biltz* könyvében konc. kénsavat ajánl. Ezt a módszert nem használhattam, mert a S-t ismét csak külön próbából kellett volna meghatároznom. A fentemlített módszer szerint a kénsavas oldás után az oldatból az As-t kénhidrogénnel kellene leválasztanom, mikor is az As_2S_3 alakban válna le. Ezt az arzéntrisulfidot azután 10%-os meleg ammonium-

hidroxid és kevés perhidrol elegyével kellene ismét oldatba vinni és az oldatból az arzént meghatározni s a kén meghatározására egy külön próbát bemérni. Már most ha ezt az eljárást elvégezhetem ezzel a csapadékkal, tehát végeredményben egy mesterséges arzéntrisulfiddal, miért nem lehetne ezt egy természetes úton kapott arzéntrisulfiddal, tehát auripigmenttel rögtön elvégezni, minden előzetes kénsavas oldás és kénhidrogénes lecsapás nélkül. A szulfidokat szűrőpapírral együtt egy főzőpohárba tettem a már említett elegybe és egy éjjelen át állani hagytam. Másnapra a szulfidok tökéletesen oldatba mentek. Megszűrtem a szűrőpapírtól, forró vízzel tökéletesen kimostam és a szüredéket kis ideig forráltam. Az oldat lehülése után törzsoldatot készítettem belőle. Az As-t Winkler szerint határoztam meg $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6 H_2O$ alakban. A csapadék további kezelése ugyanaz volt mint a Mg-nál. A törzsoldat egy másik részéből a S-t határoztam meg ugyancsak Winkler előírásai szerint leválasztva, azonban nem 132° -on szárítva mértem, hanem szűrőpapíron szűrtem és izzítottam.

A kapott eredmények a következők:

	1	2	3
	%	%	%
CaO	39.95	36.98	37.44
MgO	2.12	3.52	1.17
FeO	1.07	1.50	2.81
CO ₂	34.08	33.75	32.38
As	13.68	16.64	18.87
S	8.66	6.96	6.63
Összesen	99.56	99.35	99.30
Karbonát	77.22	75.75	73.80
Szulfid	22.34	23.60	25.50

Ha a kapott %-os adatokat megkíséreljük molekulákká egyesíteni, az 1. sz. próbánál a szulfid auripigmentnek adódik; az As és S aránya legközelebb áll az auripigmentben szereplő As és S arányhoz. 13.68% As-hez tartozna auripigment esetén 8.76% S. Vagyis itt kevés As fölösleg van. A 2. sz. próbánál szintén kevés arzén fölösleg van, azonban ennek összetétele inkább már a realgar összetételéhez áll közelebb, tehát valószínűleg az 1. próba túlnyomóan auripigmentet, a 2. próba

pedig inkább realgart tartalmazott. A 3. próbánál már nagy az As-fölösleg, amit azzal is lehetne magyarázni, hogy ennél a próbánál nem lehet auripigment vagy realgar túlnyomó többségéről beszélni, hanem ebben valószínűleg mindkettő előfordul egymás mellett és ezért nem közelíthető meg a kapott adatokból az auripigment, vagy a realgar ideális %-os összetétele.

Egyben ezúton mondok hálás köszönetet *dr. Koch Sándor* egyetemi ny. r. tanár úrnak, ki a vizsgálat elvégzésével megbízott és elvégzésében segítségemre volt.

Irodalom :

Biltz und Biltz: Ausführung quantitativer Analysen.

Bányai János: A Székelyföld természeti kincsei és csodás ritkaságai. Jahrb. k. k. geol. Reichsanst. Wien, XI. 1860.

Leitmeier: Neues Jahrb. f. Min. I. Teil; 1910.

Winkler: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium.

Einige Stücke von den Quellabsätzen der Hankó-Quelle von Kovászna wurden an unser Institut vom Herrn Professor Geologen *János Bányai* zwecks Untersuchung gesendet. Die Farbe der Stücke wechselt vom grauweiss durch die gelbe Farbe des Auripigments bis zum Morgenrot des Realgars. Aber nicht nur die Farbe, sondern auch die mineralogische Zusammensetzung weist eine grosse Mannigfaltigkeit auf. Das Ergebnis der mikroskopischen und analytischen Untersuchung war folgendes. Der Quellabsatz war eine Textur von Carbonat und Sulfid. Das Carbonat ist Ca-, Mg-, Fe-Carbonat, das Sulfid aber As-Sulfid. Dieses Sulfid kommt als Auripigment oder als Realgar vor. Nach den Ergebnissen der Analyse gibt es immer ein wenig Überschuss von As. Die Arsensulfiden sind die älteren, sie bilden Einlagerungen und Einschlüsse im Carbonat, welches nach der mikroskopischen Untersuchung Calcit, hie und da Aragonit ist. Der Auripigment erscheint entweder in faserigen Aggregaten oder in dünnen Äderchen im Carbonat.