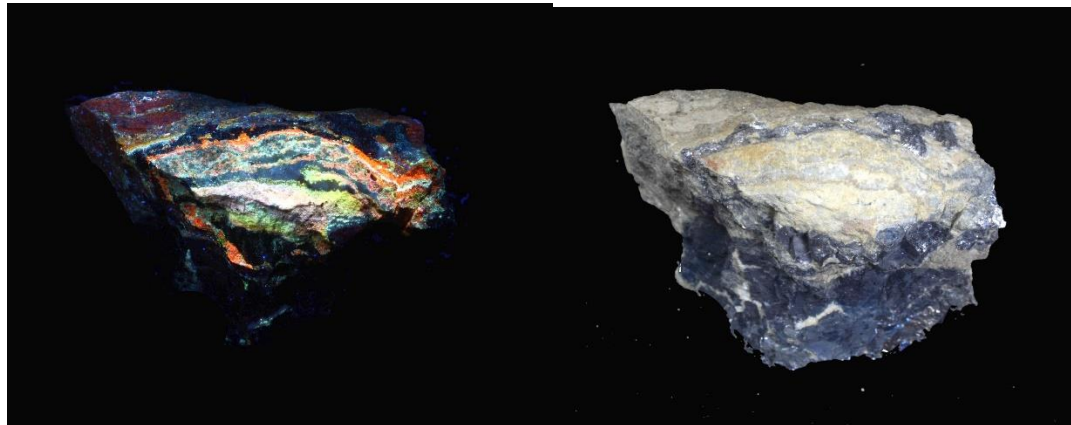


Fluorescenca sfaleritne rude s slovenskih najdišč. Sfaleritno rudo so na ozemlju danšanje Slovenije iskali in kopali že Rimljani. Tako so poznana rudišča in rudniki v okolici Mežice, Pece in Črne na Koroškem, rudnike, Sitarjevec, Knapovže, rudnike vzdolž Savskih gub in tiste v Karavankah. Cinkov sulfid in najpogostejša ruda Sfalerit je bil v zgodovini dolgo časa zapostavljen, saj njegova uporabna vrednost ni bila prepoznana. Običajno se pojavlja skupaj z nekoč veliko bolj iskanim svincem, kar se zgodovinsko gledano vidi tudi iz njegovega imena, ki izhaja iz grške besede – sphaleros – zavajajoč, podobno tudi nemško ime za sfalerit – blenden – nakazuje, da zavaja rudarje, ker je podoben iskanemu svincu – govorimo o črni različici sfalerita tako imeovanem Marmatitu. Sfalerit se pojavlja v zelo različnih oblikah in barvah od brezbarvne, bele, rumene, oranžne zelene, rdeče in že omenjene črne poznane pod različnimi imeni. Sfalerit se v Sloveniji pojavlja običajno še z galenitom, piritom, markazitom, kalciton, dolomitom in kremenom. Sfaleritne rude lahko vsebujejo tudi zelo pisano paletu drugih mineralov, ki ji dajejo posebne lastnosti. V tem članku bom predstavil luminiscenco sfaleritnih rud iz nekaterih Slovenskih najdišč. Čisti sfalerit ZnS ne fluorescira, saj je njegova kristalna struktura zelo stabilna. Kot polprevodnik z valenčnim pasom, napolnjenim z elektroni, in praznim prevodnim pasom in veliko energijsko vrzeljo med obema pasovoma (približno 350 kJ/mol (3,6 eV)) ne omogoča enostavnih prehodov elektronov v vbujena stanja oz prehodov med njimi. Že malo dodanih nečistoč, ki vzpostavijo vmesna energetska stanja pa omogoča hitre prehode elektronov med posameznimi energetskimi nivoji. Poznano je da lahko takšen sfalerit fluorescira, fosforescira in je triboluminiscenten. Najpogostejši aktivatorji fluorescence so Mn^{2+} (oranžna do rdeča), Ag^+ (modra), Cu^+ (zelena, in fosforescenca), Pb^{2+} (zeleno rumena), Cd^{2+} (rumena do rdeča), napake v kristalni strukturi pa povzročajo modro fluorescenco. Obstajajo še drugi aktivatorji kot so redke zemlje, Hg, Al, Ga^{3+} , In^{3+} , Cl^- itd. ter kombinacije naštetih elementov.

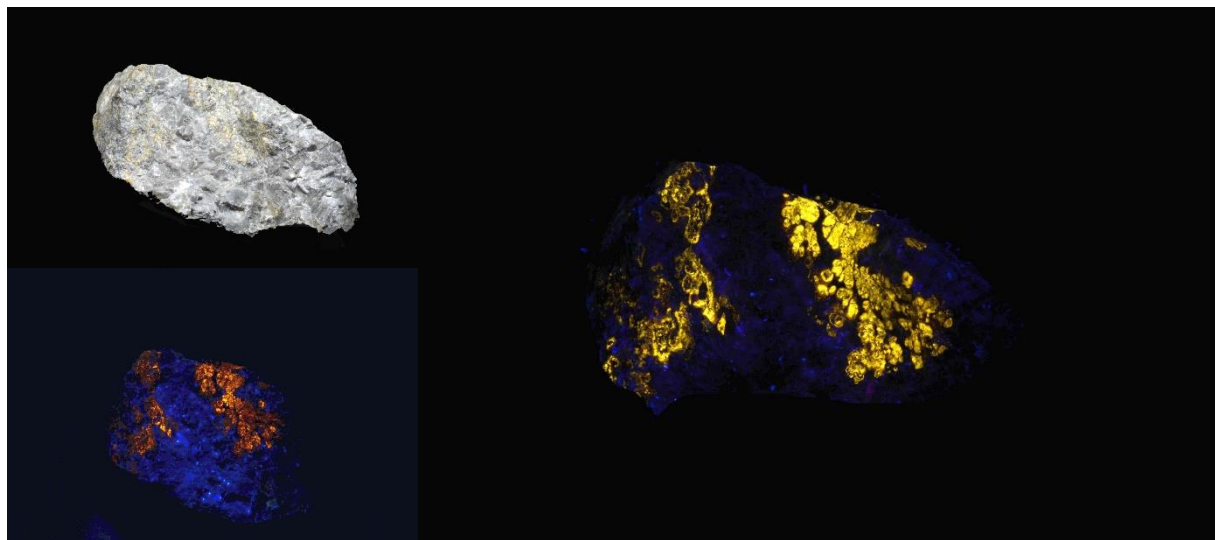


Slika1 Raznolika fluorescenca sfalerita in njegovih razgradnih produktov, rudnik Mežica, 7 cm

Omenimo še, da prisotnost železa Fe fluorescenco duši, zato je fluorescenca prisotna le pri sfaleritih z manj kot 1.5 mt% Fe. Luminniscentne lastnosti sfalerita niso bile prepoznane vse do leta 1866, ko je Theodor Sidot razvil heksagonalno svetlico imenovano kar “Sidot blend”. Fosforescenca sfalerita je opisal Nikola Tesla leta 1893. Že pred njim pa je sfalerit kot fluorescentno spojino uporabil William Crooke (magnetno polje) in sodobniki pri odkritju katodnega sevanja (sfaleritni fluorescenčni zaslon). Sfalerit z različnimi aktivatorji se je v 20 stoletju dolgo časa uporabljal kot primarni fluorescentni material za različne namene.

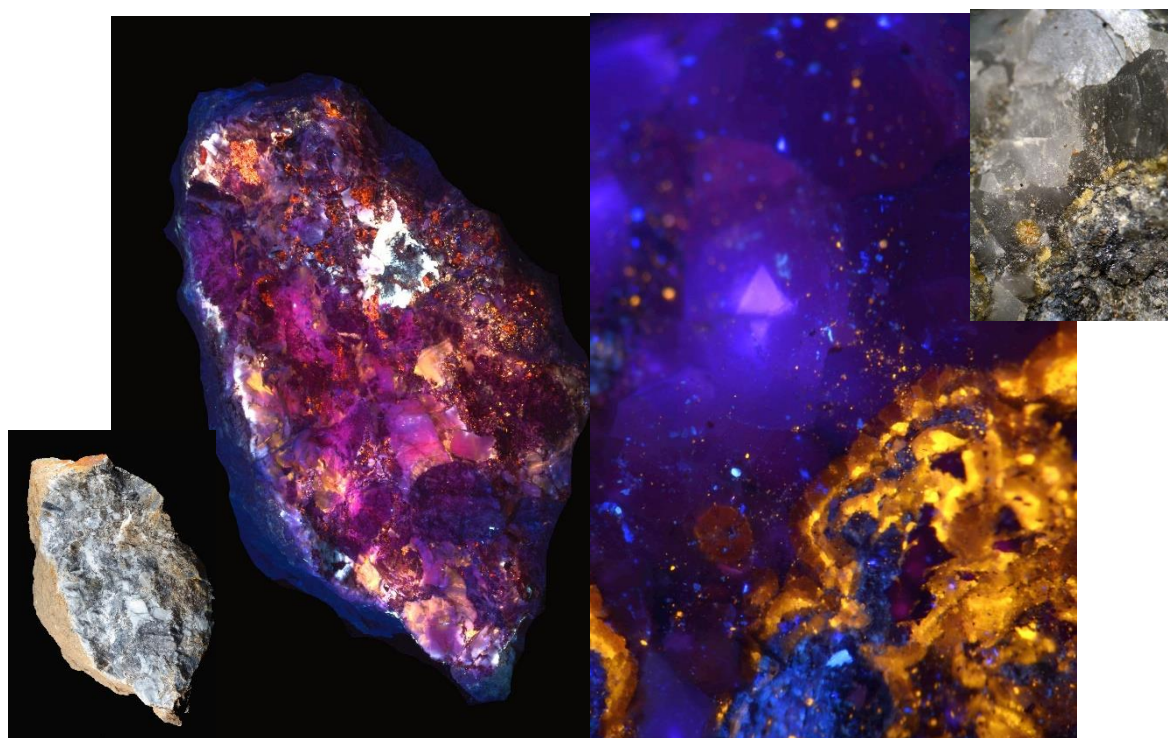
V Slovenji najden sfalerit fluorescira večinoma močno le pod dolgovalovno UV-A svetlobo (365 nm) in veliko slabše oz. sploh ne, pod kratko valovno UV-C svetlobo (256 nm). Tudi fosforescenca ni prisotna. Verjetno najmočneje fluorescirajoč sfalerit najdemo v opuščenem rudniku sfalerita pod Korošico. Ta rudnik kljub impozantnim ostankom topilnice ob

Mošeniškem potoku (Podljubelj) ni poznan širši javnosti, saj je obratoval le krajši čas in tudi izkop in dolžina rogov ni ravno velika, hkrati pa je težje dostopen. Je pa izkopana ruda zelo zanimiva ker lahko vsebuje v tektonsko razpokanem temnem dolomitiziranem kalcitu zelo homogeno orudenje svinca, sfalerita, markazita in pirita, ki je nastalo v kasnejši fazi orudenja. Ta sfalerit fluorescira zelo enakomerno močno rumeno do oranžno, z lepimi dendritom podobnimi vzorci.



Slika2 falerit iz opuščene rudnika sfalerita izpod Korožice v navadni svetlobi, UV-C in desno UV-A svetlobi, 9 cm

Poleg sfalerita fluorescira tudi del prisotnega kalcita v vijolični barvi (UV-A). V kalcitu fluorescirajo lepo vidna trikotna jedra, ki pod kratkovalovno UV-C svetlobo fluorescirajo modro – belo in hkrati močno fosforescirajo. Prav taka fluorescenca in fosforescenca je značilna za tako imenovani “Terlingua” tip kalcita, ki sem jo opazil že v bližnjem Šentanskem rudniku živega srebra.

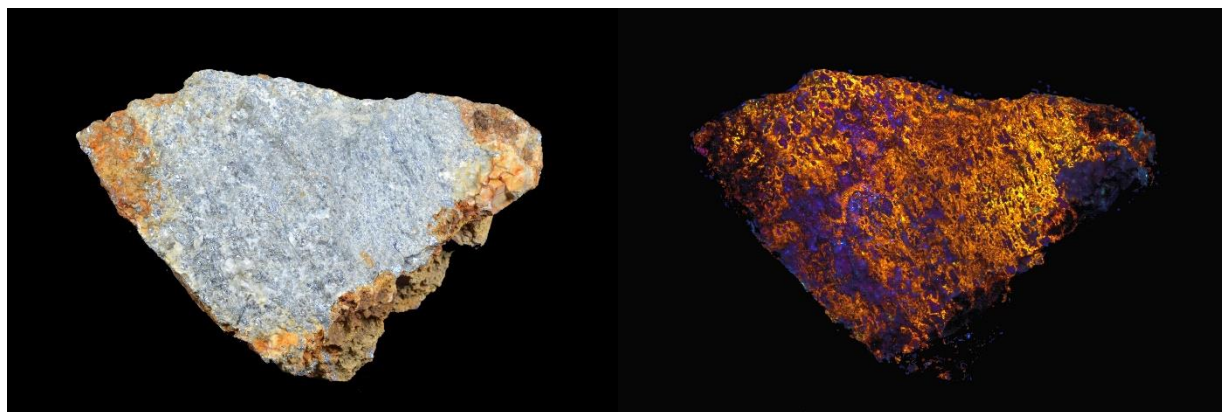


Slika3 Sfalerit, galenit, markazit in dolomitizirani kalcit pod belo in UV-A svetlobo, 28 cm. Desno detajl 20x povečave. Kalcit tu fluorescira belo, rumeno in vijolično.



Še ena zanimiva lastnost sfalerita izpod Korošice je njegova triboluminiscenca, ki je nisem zaznal pri nebenih drugih primerkih sfaleritov v Sloveniji. Triboluminiscenca v rumeno oranžni barvi je lepo vidna že, če sfalerit razimo z jekleno iglo.

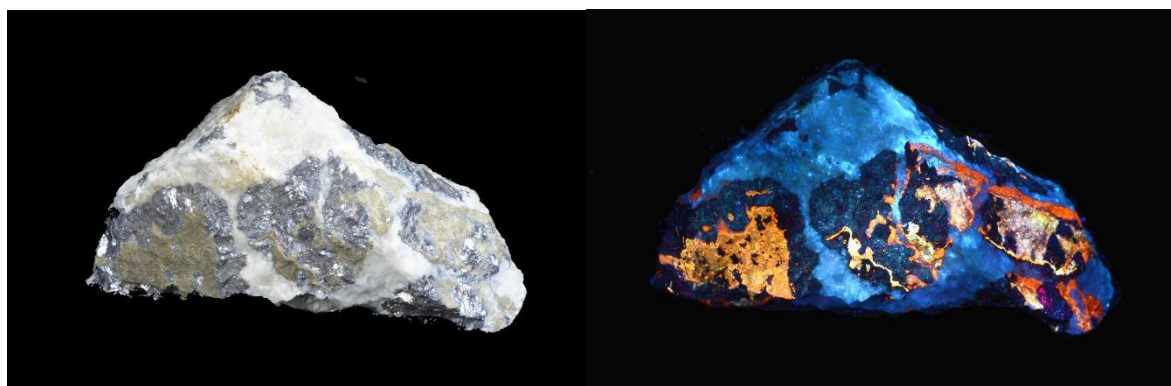
Slika4 triboluminiscenca sfalerita, rudnik pod Korošico



Slika5 Sfalerit in galenit v dolomitiziranem kalcitu iz opuščenega rudnika sfalerita pod Korošico, 12 cm

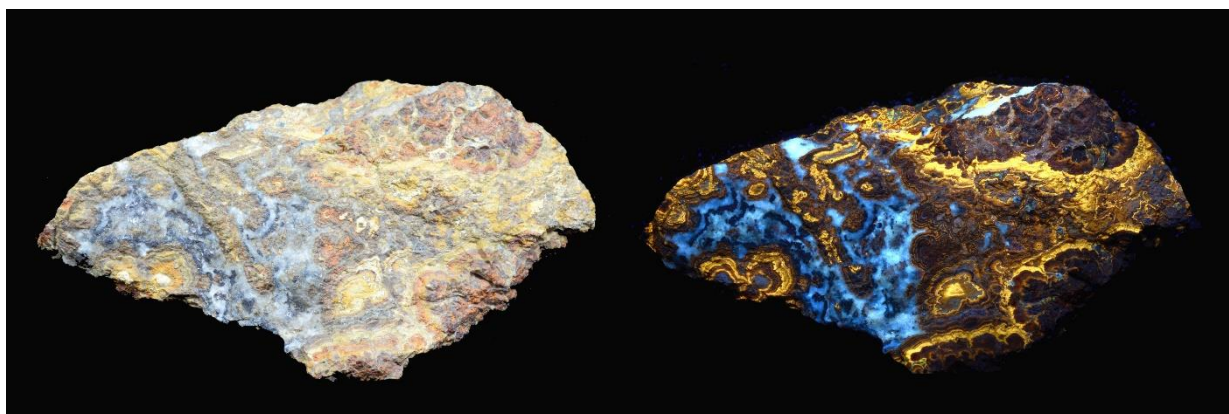
Mateja Štejner (Šteiner1984) je pri analizi tega rudišča opisala močno razpokano kamnino kot posledico živahne tektonike, neenakomerno prekristalizacijo apanenca, dolomitizacijo in orudenje v več fazah, pretežno po prekristalizaciji in dolomitizaciji. Glavni rudni minerali kažejo kolomorfno skorjasto in ritmično zgradbo. Zanimivo je, da je grof Radetzky pred več kot 300 leti odprl v Ljubeljski dolini rudokop v katerem so pridobivali galenit, čeprav je danes poznan kot rudnik sfalerita, ki ga tu tudi največ najdemo.

Za razliko od koroških mežiški sfaleriti lepo fluorescirajo v več različnih barvnih odtenkih od svetlo oranžne do rjavo rdeče.



Slika5 Sfalerit, galenit, kalcit, rudnik Mežica, 10 cm

V rudišču Mežica, ki je epigenetsko nizkotemperaturno hidrotermalno rudišče, vezano na Wettersteinsko formacijo, so glavni sulfidni minerali sfalerit, galenit in markazit ter v manjših količinah pirit. Ko sem pri pripravi članka brskal za obstoječo literaturo, sem ob branju magistrske naloge Barbara Potočnik Kranjc (Barbara P.K. 2021) že želel opustiti pisanje, saj je v njej Barbara res temeljito in strokovno obdelala Mežiške sfalerite tudi z vidika fluorescence. Ker sem članek načrtoval že pred leti sem se vendarle odločil, da dodam še en kamenček v mozaik. Barbara Potočnik Kranjc v svojem magistrskem delu ugotavlja, da sfalerit z Mežiškega rudišča vsebuje zaznavne količine Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, in Pb. Temno rjavi in rjavi različki sfalerita vsebujejo povišane koncentracije Mn, Fe, Ge, As, Tl in Pb, medtem ko so svetlejši različki osiromašeni z večino naštetih elementov, vendar vsebujejo visoke koncentracije Cu in Cd. Korelacijski trendi med slednimi elementi kažejo direktne in vezane substitucijske mehanizme, $M^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$, kjer je $M = Mn, Fe, Cd$ in $(Ag, Cu)^+ + Ga^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. Posamezne tipe sfaleritov nato sistematično obdela glede na lokacijo in vrednosti slednih elementov ter posledično fluorescenco. Priporočam v branje.

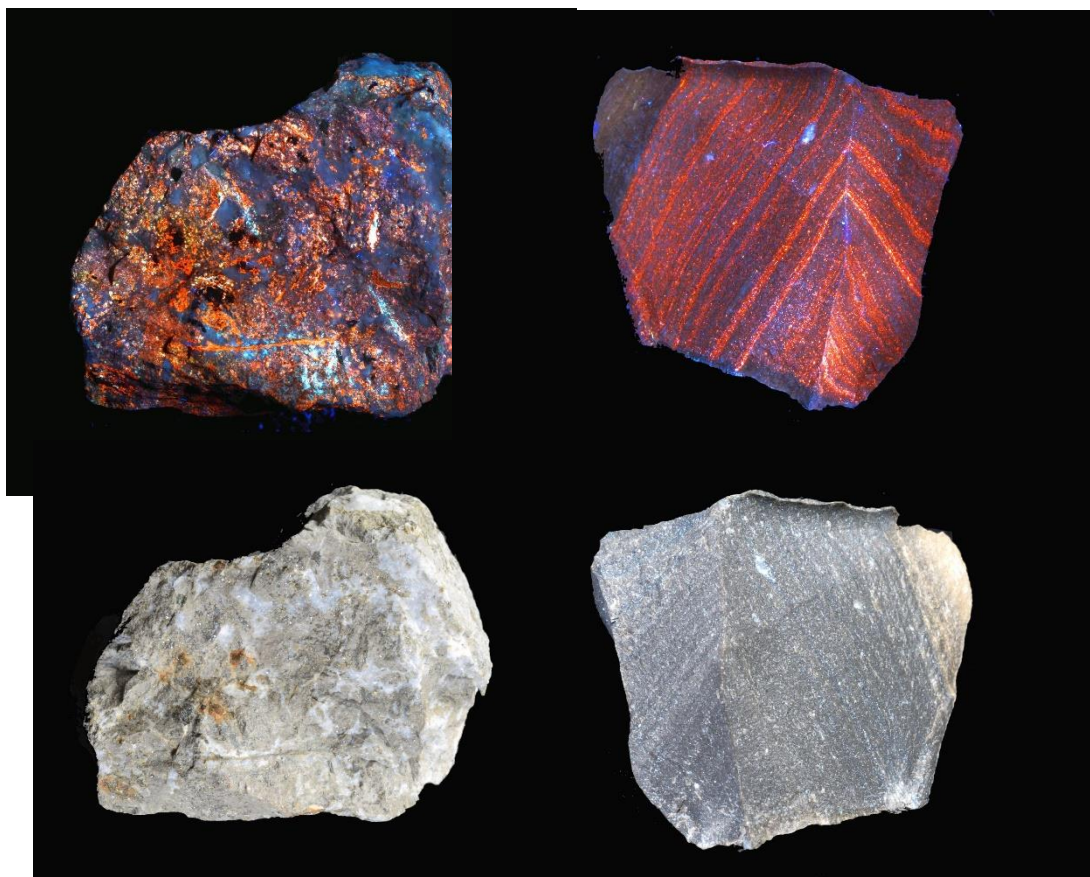


Slika7 V temnorjavih skorjastih sfaleritih iz Navršnika je bila ugotovljena povišana vrednost slednih elementov Mn in Fe. Ti deli sfalerita zelo slabo fluorescirajo za razliko od svetlejših kjer je fluorescenca izrazito rumena. Belo – modro fluorescira aragonit, 14 cm.

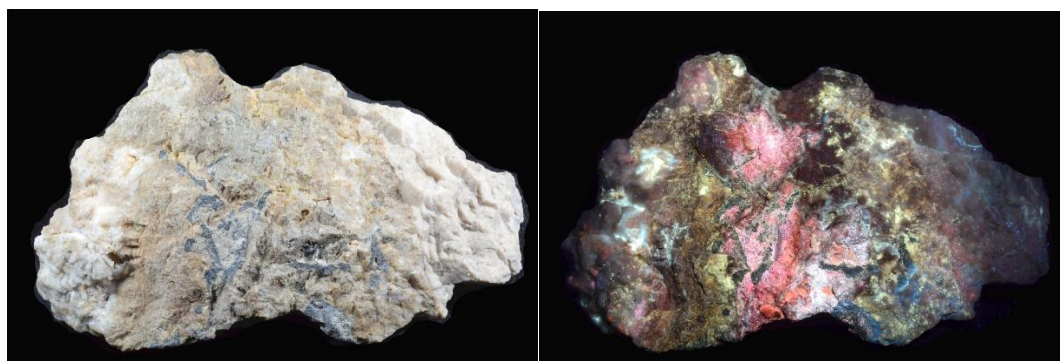


Slika8 Pogosta fluorescenca sfalerita v mežiških rudnikih, 8 cm

Slika9 (spodaj) dva primera sfalerita v apnencu, melišče Šumahov vrh zahodno od Žerjava, čez reko Mežo.



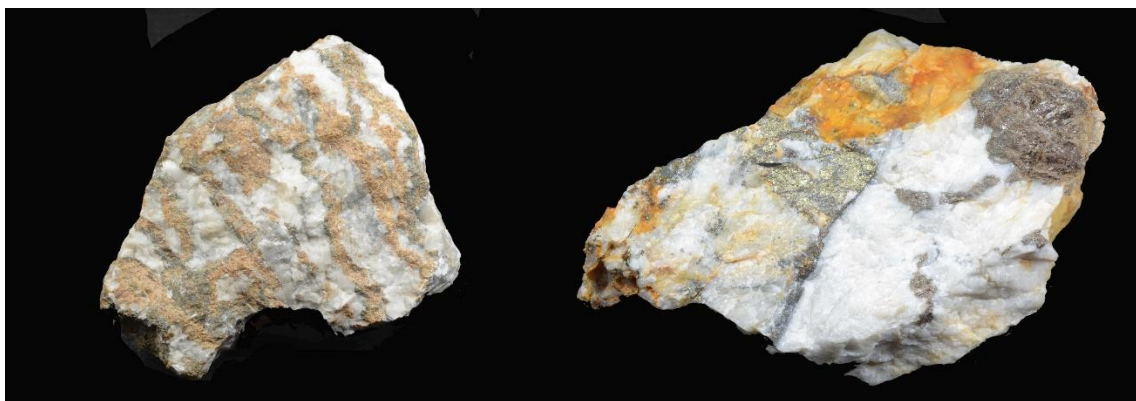
Raznolikost slednih elementov, njihove kombinacije in razgradni produkti sfalerita omogočajo poleg običajne rumene, oranžne, rdeče še fluorescenco v barvah od modro – bele do zelene. Na oko je najmočnejša fluorescenca sfalerita na mestih v neposrednem kontaktu z večjimi jedri svinca. Ta sfalerit fluoescira tudi pod kratkovalovno UV svetlobo. Zelo močna in značilna je tudi fluorescenca rumeno rjavih skorjastih sfaleritov v kombinaciji z aragonitom iz Naveršnika. Na slikah je prikazano nekaj različnih primerov fluorescence.



Slika 10 mikroskopski sfalerit v kalcitu, aragonit, galenit, Šumahov vrh nad Žerjavom, 21 cm

Sfalerit z določenih delov Mežiških rudnikov ne fluoescira oz. je fluorescenca močno zadušena in komaj vidna.

Tudi lep rdeče rjavo kristalizirani sfalerit iz okolice Cirkuš v kombinaciji s svincem, halkopiritom, bornitom in kremenom ne fluoescira. Fluorescenca tudi ni prisotna v pregledanih vzorcih sfalerita Knapovž, Sitarjevca in okoliških rudišč v tako imenovanih Savskih gubah.



Slika 11 Sfalerit brez opazne fluorescence: levo rudnik v Mežici (10cm), desno, sfalerit (rjavo rdeče prosojen), halkopirit, galenit (na zadnji strani še bornit in kovelin) – Čirkuše, 15 cm

Kjer je sfalerit izpostavljen vlagi je običajno prisoten Hidrocinkit vsaj kot oprh, ki pod UV-A lučjo lepo belo fluorescira (aktivator fluorescence je tu Pb). Slovenija je s sfaleritno rudo bogata, tako, da je še veliko možnosti, za kakšno lepo najdbo fluorescenčnega sfalerita, še veliko več pa kakšnega drugega fluorescentnega minerala, kamnine. Srečno.

Literatura:

Ales Šoster, 2023, Ultraviolet-photoluminescence and trace element analyses in Ga-rich sphalerite from the Djebel Gustar Zn-Pb deposit, Algeria; Ales Šoster, Viktor Bertrandsson Erlandsson, Miloš Velojić, Phillip Gopon, Ore Geology Reviews 157, 2023

Potočnik K.B., 2021, Vsebnost slednih elementov v sfaleritu iz Pb-Zn rudišča Mežica, Magistersko delo, Potočnik Krajnc, Barbara (avtor), Dolenec, Matej (mentor), Naravoslovnotehniška fakulteta, 2021

Philippe F., 2010, Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future, Philippe F. Smet, Iwan Moreels, Zeger Hens, Dirk Poelman, Materials 2010, 3, 2834-2883, 2010

E. Ciftci, 2009, Mercurian sphalerite from Akoluk deposit (Ordu, NE Turkey): Hg as a cathodoluminescence activator, E. Ciftci, april 2009

Šteiner M. 1984, Nastanek rudišča Pb-Zn Korošica, Šteiner Mateja, diplomsko delo, NTF, Oddelek za geologijo, Ljubljana, 1984

Vse fotografije in primerki Tomaž Schwarzbartl

(razen primerka naslovne fotografije članka)

Naslovna fotografija članka,

Sfalerit z razgradnimi produkti in kalcit pod UV – A svetlobo, lepo viden prelom v rudnem telesu – rudnik Mežica, zbirka fakultete za Geologijo v Ljubljani

