

Eugenia GAJDA

Miedziankit z Miedzianki koło Chęcín

WSTĘP

Żyły kalcytowe przecinające wapienny, dewoński masyw Miedzianki k. Chęcín zawierają siarczki miedzi, żelaza i ołowiu pochodzenia hydrotermalnego. Charakterystycznym minerałem tego złoża jest tenantyt miedziożywy, nazwany przez J. Morozewicza miedziankitem.

Jesienią 1959 r. otrzymałam od mgra Z. Rubinowskiego kryształy miedziankitu do badań mineralogicznych. Ponadto dobrze wykształcone kryształy tego minerału zawdzięczam uprzejmości doc. dra J. Wojciechowskiego.

CECHY FIZYCZNE I SKŁAD CHEMICZNY MIEDZIANKITU

Miedziankit występuje dość obficie w żyłach kalcytowych masywu Miedzianki w paragenezie z chalkopirytem i galeną. Tworzy gniazda i żyłki w masie kalcytowej.

Jest to minerał o zabarwieniu ciemnoszarym i silnym połysku metalicznym na świeżych powierzchniach. Tworzy kryształy, w których dominującą postacią jest czworościan (tabl. I, fig. 3). Twardość ma niewielką, nie przekraczającą 4, według skali Mohsa. Ciężar właściwy, oznaczony przez J. Morozewicza (1923), w temperaturze 19° C wynosi 4,7 G/cm³. W płomieniu dmuchawki topi się łatwo.

Badane kryształy miedziankitu zidentyfikowano chemicznie, stosując reakcje zalecane przez J. Wojciechowskiego (1958).

Analiza chemiczna wykonana przez M. Karasińskiego, a cytowana przez J. Morozewicza (1923) wykazuje następujący skład chemiczny miedziankitu w % wagowych:

S	As	Sb	Bi	Cu	Ag	Zn	Pb	Fe	Co
27,30	16,94	0,78	0,05	46,20	0,07	4,70	1,31	1,69	0,31
Pozostałość		Razem							
0,10		99,45							

Chemicznie miedziankit jest bardzo zbliżony do tenantytu $Cu_3AsS_{3,25}$ (H. Strunz, 1966) z szeregu izomorficznego tenantyt — tetraedryt. Odnacza się jednak zawartością cynku, żelaza, ołowiu, a w ilościach poniżej 1% wag. zawartością srebra, kobaltu oraz antymonu i bizmutu.

Wzory chemiczne minerałów z szeregu izomorficznego tenantyty-tetraedryt nie są ściśle ustalone. W roku 1888 G. Tschermak podał wzory chemiczne głównych ogniw tego szeregu minerałów. Następne prace strukturalne F. Machatski (1928) oraz L. Paulinga i E. W. Neumana (1934) potwierdziły zgodność wniosków G. Tschermaka ze stanem faktycznym.

W świetle tych badań podstawą wzoru chemicznego minerałów tej grupy jest kompleks: $A_{12}X_4S_{13}$, w którym zasadniczo $A = Cu_2$, ale również może być Ag_2 , Zn , Fe , a czasami i Hg ; $X = As, Sb$, bardzo rzadko Bi .

H. Bohmer (1965) na podstawie szczegółowych badań minerałów serii tetraedrytowej ustala obszar roztworu stałego $As - Sb - Bi$. Podaje zależność zmiany wymiaru komórki charakterystycznej tych minerałów (od 10,18 Å do 10,55 Å) od składu chemicznego. Następnie dochodzi do wniosku, wobec braku dowodów ładu \rightarrow bezładu dla metali wewnątrz stałej sieci siarki w tym szeregu izomorficznym, że struktura minerałów serii tetraedrytu może być opisana z pomocą różnych typów wielościanów koordynacyjnych, a nie uporządkowanych podstawień atomów Sb i As w miejscach Cu , w motywie tetraedrytowym.

M. S. Sacharowa (1966a,b) opublikowała dwie prace dotyczące problemu izomorfizmu i genezy minerałów grupy tenantytu — tetraedrytu. Autorka podaje, że minerały tej grupy mają zmienny skład chemiczny, który można oznaczyć ogólną formułą $(R_n^+ \cdot R_m^{2+})_a \cdot [(Sb \cdot As)_b \cdot S_{3b}] S_2$. Skład chemiczny ogniw pośrednich w grupie tenantytu — tetraedrytu można charakteryzować procentową zawartością składnika tetraedrytowego. Następnie stwierdza, że wymiary komórki charakterystycznej tych minerałów zależą od stosunku As i Sb w minerale i od procentowej zawartości jedno- i trójwartościowych składników metalicznych, toteż podaje, iż minerały tego szeregu izomorficznego można określać numerem odpowiadającym procentowej zawartości wymienionych składników.

W roku 1966 B. J. Wuensch, Y. Takéuchi i W. Nowacki opracowując strukturę binnitu z Lengenbach (kanton Wallis, Szwajcaria), minerału, który jest jednym z ogniw pośrednich grupy tenantytu — tetraedrytu, stwierdzają w binnicie i tetraedrycie uszeregowanie atomów charakterystyczne dla blendy cynkowej i podają, że minerały te wykazują nadstrukturę w stosunku do idealnego uszeregowania atomów blendy cynkowej.

J. Morozewicz (1923) na podstawie przytoczonego powyżej składu chemicznego określa wzór chemiczny miedziankitu na $2Cu_3AsS_3 \cdot ZnS$. Porównuje go z podanym przez G. Tschermaka wzorem tenantytu cynkowego: $3Cu_3AsS_3 \cdot CuZn_2AsS_4$ i stwierdza różnice tak wielkie, że decyduje się uznać miedziankit za nową odmianę minerału z grupy tenantytu — tetraedrytu. Nadaje mu nazwę regionalną miedziankit, przyjmując, że jest to najbardziej charakterystyczny minerał złoża miedziankowego w Górach Świętokrzyskich.

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA MIEDZIANKITU

Dla oznaczenia różnic strukturalnych między miedziankitem a tenantytem miedziowym wykonałam zdjęcia rentgenowskie metodą proszkową, stosując promieniowanie miedziowe, filtrowane przez folię niklową,

Miedziankit			Tenanty — wzorzec wg W. I. Michiejewa (1958, str. 338, poz. 170a)		
d w A	I	hkl	d w A	I	hkl
10,24	3	100			
7,24	2	110			
5,92	1	111			
4,16	4	211	4,16	6	211
			3,70	3	220 ?
3,59	3	220			
3,22	1				
2,92	10	222	2,95	10	222
2,81	1				
2,72	3	321	2,74	3	321
2,54	5	400	2,56	7	400
2,39	4	330	2,41	5	330
2,29	1	420			
2,17	2				
2,08	1	422	2,09	3	422
1,996	4	510,431	2,01	4	510,431
1,864	5	521	1,87	6	521
1,799	9	440	1,81	9	440
1,754	2	522,441	1,77	2	522,441
1,696	1	600,442	1,71	2	600,442
1,654	4	611,532	1,655	4	611,532
1,616	1				
1,568	1				
1,537	8	622	1,541	9	622
1,475	4	444	1,475	2	444
1,445	4	710,550,543	1,445	3	710,550,543
1,419	1	640			
1,389	1				
1,366	1				
1,295	1				
1,277	5	800	1,277	4	800
1,260	1				
1,224	4	653	1,222	2	653
1,187	4	831,750,743	1,190	3	831,750,743
1,172	6	662	1,172	5	662
1,141	1	840	1,142	3	840
1,099	4	921,761,655	1,102	3	921,761,655
1,077	2				
1,052	2				
1,041	7	844	1,042	6	844
0,984	4	10.3.0,863	0,982	3	10.3.0,863
0,975	4	10.3.1,952,765	0,974	3	10.3.1,952,765
0,939	1				
0,923	1				
0,911	4	963,11.2.1,10.5.1	0,910	3	963,11.2.1,10.5.1
0,903	4	880	0,902	2	880
0,868	2	11.4.1,875	0,868	2	11.4.1,875
0,862	5	10.6.2	0,863	2	10.6.2
0,844	3	11.5.1,977			
0,832	1				
0,823	3	12.2.2,10.6.4			
0,806	5	12.4.1,11.6.2			
0,801	3	991			
0,792	1	992,978			
0,777	4				

45 kV, 13 mA, czas ekspozycji 6 godzin (tabl. I, fig. 4). Preparat sporządziłam z pojedynczego kryształu, rozcierając go, a następnie wytaczając wałek zlepiony żelatyną.

Intensywność refleksów I na zdjęciu oceniana była wizualnie i podana została w skali dziesięciostopniowej. Refleksom przyporządkowano wskaźniki posługując się periodem tożsamości regularnej komórki tenantytu, równym 10,21 Å.

Z porównania odległości sieciowych miedziankitu i tenantytu widać pewne różnice obu minerałów. Miedziankit ma więcej linii niż tenantyt. Tenantyt należy do grupy przestrzennej $T_d^3 = \bar{143}m$, w której występują następujące wygaszenia: $h + k + l \neq 2n$ dla hkl i $|l \neq 2n|$ dla hhl Q. Tymczasem pojawiają się nowe, „wzbronione” linie (100, 111, itd.) w miejscach, gdzie leżą „wygaszone” refleksy struktury tenantytu. Wskazuje to na pewne uporządkowanie jej w stosunku do domieszek izomorficznych i obniżenie symetrii.

Następnie wykonano zdjęcia rentgenowskie miedziankitu, metodą obracanego kryształu, równoległe do trzech osi dwukrotnych czworościanu. Stosowano promieniowanie kobaltowe, filtrowane przez folię żelazną, 40 kV, 9 mA, czas ekspozycji 18 godzin. Zdjęcia wykonane w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach są różne. Na dwu z nich widoczne są dodatkowe, bardzo słabe warstwice, charakterystyczne dla nadstruktury. Period tożsamości zmierzony w trzech kierunkach, bez uwzględnienia słabych warstwic nadstruktury, wynosi 10,24 Å i równy jest wymiarowi komórki charakterystycznej tenantytu, którego symetria jest regularna. Periody tożsamości w dwu kierunkach zmierzone na podstawie warstwic nadstruktury wynoszą 30,78 Å i 40,92 Å.

Za periody tożsamości a , b i c nadstruktury miedziankitu przyjmując następujące wartości: 10,24 Å, 30,78 Å, 40,92 Å. Period tożsamości a jest taki sam jak w kryształach tenantytu, natomiast b jest trzykrotnie, a c — czterokrotnie większy od tego periodu:

MORFOLOGIA KRYSZTAŁÓW MIEDZIANKITU

Miedziankit tworzy kryształy o pokroju czworościennym. Największe z nich sięgają 0,77 mm. W pobieżnym przeglądzie (pod mikroskopem stereoskopowym) są wyraźnie regularne. Poza dominującą postacią czworościanu występują: ujemny czworościan, sześcian, dwunastościan rombowy i dwunastościany deltoidowe $\{112\}$, $\{113\}$.

Pomiary goniometryczne wykonane na siedmiu kryształach miedziankitu z pomocą goniometru refleksyjnego (firmy VEB, Freiberg i S.) wykazały obecność następujących zespołów ścian: $\{(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1)\}$; $\{(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001), (00\bar{1})\}$; $\{(110), (\bar{1}\bar{1}0), (1\bar{1}0), (\bar{1}10), (011), (0\bar{1}1), (0\bar{1}\bar{1}), (01\bar{1}), (101), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1})\}$; $\{(131), (\bar{1}\bar{3}\bar{1}), (1\bar{3}\bar{1}), (\bar{1}31), (311), (\bar{3}\bar{1}\bar{1}), (3\bar{1}\bar{1}), (\bar{3}1\bar{1})\}$; $\{(121), (\bar{1}\bar{2}\bar{1}), (121), (\bar{1}21), (211), (\bar{2}\bar{1}\bar{1}), (211), (\bar{2}1\bar{1})\}$; $\{(123), (\bar{1}\bar{2}\bar{3}), (123), (\bar{1}23)\}$.

Jak widać z pomiarów, regularna symetria kryształów miedziankitu jest zakłócona, z powodu występowania meroedrii ścian $\{121\}$, $\{131\}$, $\{123\}$. W mierzonych kryształach daje się stwierdzić trzy osie dwukrot-

ne. Ściany (123) , $(\bar{1}2\bar{3})$, $(1\bar{2}3)$, $(\bar{1}23)$ tworzą więc prawy sfenoid. Współrzędne sferyczne φ i ρ wymienionych ścian nie różnią się od wartości dla układu regularnego. Niżej podano rzut stereograficzny i rysunek kryształu miedziankitu (fig. 1 i 2).

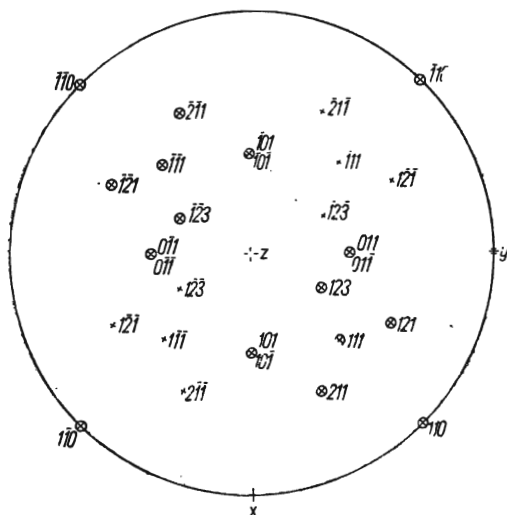


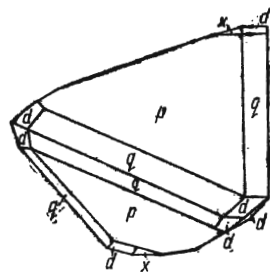
Fig. 1. Rzut stereograficzny kryształu miedziankitu

Stereographic projection of miedziankite crystal

Na rzucie widać, że obecność ścian (123) , $(\bar{1}2\bar{3})$, $(1\bar{2}3)$, $(\bar{1}23)$ obniża symetrię kryształu miedziankitu do rombowej klasy sfenoidu $D_2 = 222$. Z dyfraktogramów wnioskuje, na podstawie braku wygaszeń refleksów, że grupa przestrzenna, do której należy sieć miedziankitu, jest $P 222$, według Schoenfliesa D_2^1 (lub V^4).

Fig. 2. Rysunek kryształu miedziankitu wykonany na podstawie rzutu stereograficznego

Drawing of miedziankite crystal made on the basis of stereographic projection



WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH BADAŃ NAD KRYZSTAŁAMI MIEDZIANKITU

Miedziankit, $2 \text{Cu}_3\text{AsS}_3 \cdot \text{ZnS}$ (wg J. Morozewicza), ma nadstrukturę o symetrii rombowej: $a = 10,24 \text{ \AA}$, $b = 30,78 \text{ \AA}$, $c = 40,92 \text{ \AA}$, przynależną do grupy przestrzennej D_2^1 , $Z = 96$.

Należy do grupy siarkosoli (ros. *bloktyje rudy*, niem. *fahlerze*) ze względu na skład chemiczny. Minerale te mają najrozmaitsze nazwy mimo tak zbliżonego składu chemicznego i własności fizycznych.

Na podstawie dotychczasowych badań i ze względu na czworościenne pokrój ich kryształów uznano je za regularne.

W miedziankicie oprócz miedzi, arsenu i siarki występują domieszki izomorficzne (Zn, Fe, Pb, Co, Ag, Sb, Bi). Ich obecność uzasadnia prawdopodobną przyczynę zwiększenia komórki charakterystycznej miedziankitu i zmianę symetrii z regularnej, charakterystycznej siarkosolom, na rombową. Zamiana arsenu na antymon w siarkosolach daje zwiększenie krawędzi regularnej komórki charakterystycznej z 10,21 Å w tenantycie do 10,34 Å w tetraedrycie. W miedziankicie zmiana struktury idzie w innym kierunku, bowiem ilości domieszek izomorficznych są małe i zajmują węzły sieci, prawdopodobnie w takich odległościach od siebie, że symetryczne uporządkowanie struktury wymaga w jednym kierunku trzykrotnego zwielokrotnienia periodu tożsamości, w drugim zaś czterokrotnego. Struktura miedziankitu jest politypową w stosunku do tenantytu.

Rozważania te oparte są na dawnym poglądzie L. Paulinga i E. W. Neumana (1934), potwierdzonym w roku 1966 przez B. J. Wuenscha, W. Takéuchi i W. Nowackiego, według których kanwą w strukturze tetraedrytu jest siarka, która tworzy sieć stabilną typu najściślejszego ułożenia kul, a metale zajmują miejsca wewnątrz określonych luk. Według nich tetraedryt ma strukturę substytucyjną, typu blendy cynkowej. Nadstruktura wśród minerałów szeregu izomorficznego tenantyt — tetraedryt nie była dotychczas notowana.

Zestawienia analiz chemicznych minerałów grupy tenantytu — tetraedrytu w pracach E. K. Łazarenki (1956), J. S. Niestierowej (1960), H. Bohmera (1965) i M. S. Sacharowej (1966a, b) wykazują znaczne wahania w zawartości domieszek izomorficznych. Prawdopodobnie szczególowsze badania innych minerałów tej grupy mogą wykazać, że będą wśród nich również struktury substytucyjne i następne politypy w porównaniu z krańcowymi ogniwami tego szeregu minerałów. Zatem J. Morozewicz słusznie wyodrębnił miedziankit w grupie siarkosoli.

W zakończeniu dziękuję serdecznie Panu Profesorowi Doktorowi A. Łaszkiwiczowi za umożliwienie mi dokończenia niniejszej pracy, za wskazówki oraz korektę.

Praca wykonana w Zakładzie
Mineralogii i Petrografii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 2 sierpnia 1967 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOHMER H. (1965) — Mineralogy of the tetrahedrite series. Geol. Soc. America Spec. Papers, 82, nr 15.
- MACHATSCHIKI F. (1928) — Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben. Z. Krist., 68, p. 204—222. Leipzig.

- MOROZEWICZ J. (1923) — O miedziankicie. Spraw. Państw. Inst. Geol., 2, p. 1—3, nr 1/2. Warszawa.
- PAULING L., NEUMANN E. W. (1934) — The crystal structure of binnite, $(\text{Cu, Fe})_{12} \cdot \text{As}_4 \text{S}_{13}$, and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group. Z. Krist., 88, p. 54—62. Leipzig.
- STRUNZ H. (1966) — Mineralogische Tabellen. Leipzig.
- TSCHERMAK G. (1923) — Lehrbuch der Mineralogie. Wien.
- WOJCIECHOWSKI J. (1958) — Minerality Miedzianki pod Chęcunami. Pr. Muzeum Ziemi, nr 1, p. 133—152. Warszawa.
- WUENSCH B. J., TAKÉUCHI Y., NOWACKI W. (1966) — Refinement of crystal structure of binnite $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Z. Krist., 123, p. 1—20, nr 1. Leipzig.
- ЛАЗАРЕНКО Е. К. (1956) — О блеклых рудах. Минералог. сб. львовск. геол. о-ва, № 10, стр. 171—179. Львов.
- МИХЕЕВ В. И. (1958) — Рентгенометрический определитель минералов. Москва.
- НЕСТЕРОВА Ю. С. (1960) — О химических исследованиях блеклых руд. Изв. АН СССР, сер. геолог., № 1, стр. 82—93. Москва.
- САХАРОВА М. С. (1966 а) — Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. Геол. руд. месторожд., 8, стр. 23—40, № 1. Москва.
- САХАРОВА М. С. (1966 б) — О зависимости химического состава блеклых руд от условия рудообразования. В: Очерки геохимии эндоген. и гиперген. процессов. Наука, стр. 109—118. Москва.

Эугения ГАЙДА

МЕДЗЯНКИТ ИЗ МЕДЗЯНКИ БЛИЗ ХЕНЦИН

Резюме

Медзянкит из Медзянки близ гор. Хенцины (Свентокшиские горы) принадлежит к группе сульфосолей, минералов с кубической симметрией, которые образуют изоморфный ряд теннантит — тетраэдрит. На основании гониометрических измерений кристаллов медзянкита установлена мероздрия граней $[121]$, $[131]$, $[123]$, а в связи с ней наличие только трех осей симметрии второго порядка. Грани (123) , $(\bar{1}23)$, $(1\bar{2}3)$, $(\bar{1}\bar{2}3)$ образуют правый сфеноид. Сферические координаты φ и ρ указанных граней не отличаются от значений для кубической сингонии. Несмотря на это симметрия кристаллов медзянкита может считаться ромбической.

Рентгенографическими исследованиями выявлено в нем, в двух направлениях, параллельно осям симметрии второго порядка явление сверхструктуры. Размеры элементарной ячейки медзянкита следующие: $a = 10,24 \text{ \AA}$, $b = 30,78 \text{ \AA}$, $c = 40,92 \text{ \AA}$, пространственная группа — D_2^1 , $Z = 96$.

Eugenia GAJDA

MIEDZIANKITE FROM MIEDZIANKA NEAR CHĘCINY

Summary

Miedziankite found at Miedzianka near Chęciny, within the Świętokrzyskie Mountains, belongs to a group of sulphur salts, i.e. to the minerals which have regular symmetry and make an isomorphic rank tenantite-tetrahedrite. Goniometrical examinations of the miedziankite crystals allow to determine the merohedrism of faces $\{121\}$, $\{131\}$, $\{123\}$, and consequently the presence of three twofold axes only. The faces (123) , $(\bar{1}23)$, $(1\bar{2}3)$, $(\bar{1}\bar{2}3)$ make the right sphenoid. The values of spherical co-ordinates φ and ρ of the faces here considered do not differ from those characteristic of the regular system. Nevertheless, the symmetry of the miedziankite crystals may be considered orthorhombic.

X-ray examinations prove the presence of a superstructure observed in two directions, parallelly to the twofold axes. Dimensions of a characteristic cell of miedziankite are as follows: $a = 10.24 \text{ \AA}$, $b = 30.76 \text{ \AA}$, $c = 40.92 \text{ \AA}$, space group — D_2^1 , $Z = 96$.

TABLICA I

Fig. 3. Kryształy miedziankitu; pow. 17,5 ×
Crystals of miedziankite; enl. × 17.5

Fig. 4. Rentgenogram proszkowy miedziankitu
X-ray powder diffraction photograph of miedziankite

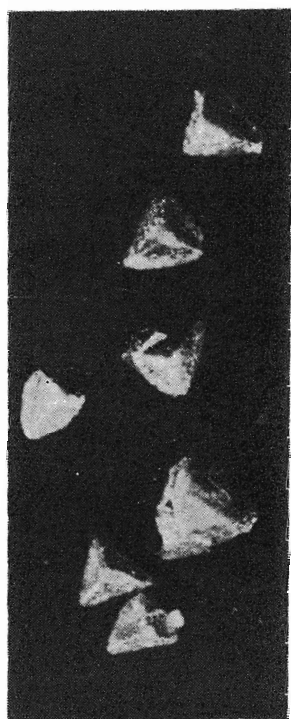


Fig. 3

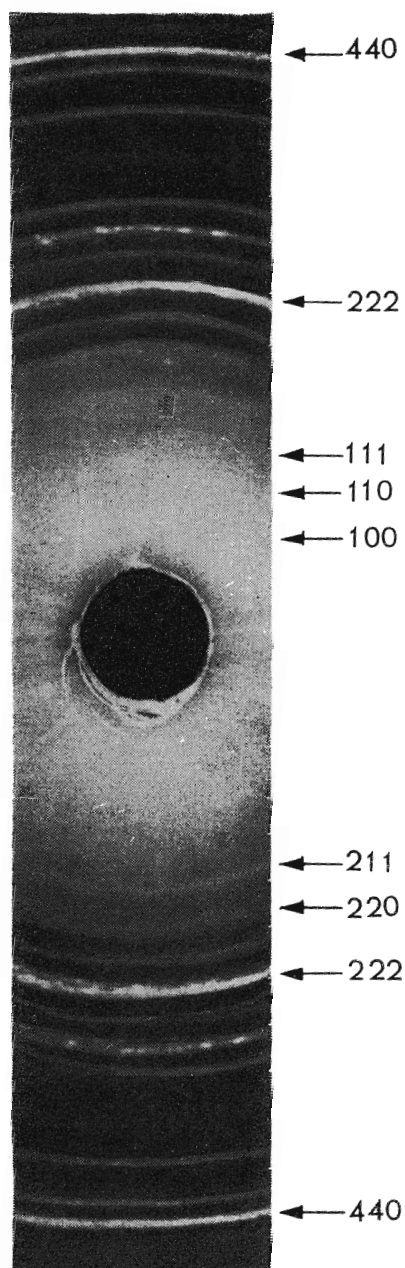


Fig. 4