

MINERALÓGIA A NÁUKA O LOŽISKÁCH

JAROSLAV HAK*

CHEMICKO-MINERALOGICKÉ STUDIUM
NĚKTERÝCH NEROSTŮ TETRAEDRITOVÉ
SKUPINYХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТЕТРАЭДРИТА

(Obr. 8–13 v textě, anglické resumé)

VÝZKUM NEROSTŮ TETRAEDRITOVÉ SKUPINY XI

Úvod

V rámci komplexního výzkumu nerostů tetraedritové skupiny, jímž se zabýval kolektiv pracovníků pod vedením dr. J. H. Bernarda, věnoval se autor v letech 1955–1956 chemicko-mineralogickému studiu některých minerálů ze skupiny tetraedritu. Ke studiu použil výzkumný materiál Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře a studijní materiál dr. J. H. Bernarda, který jej laskavě zapůjčil. Analyzované nerosty byly zkoumány též rentgenometricky, mineragraficky, spektrálně analyticky a termicky.

K chemismu tetraedritu a jeho chemickému vzorci

Minerály tetraedritové skupiny náleží k nerostům, které v minulosti byly studovány řadou autorů. Rovněž desítky chemických analýz svědčí o značném zájmu, který byl věnován těmto nerostům. Výzkumem chemismu, struktury a analyzováním těchto minerálů se postupně zabývali G. T. Prior a L. J. Spencer (1899), J. Loczka (1901), A. Kretschmer (1911), A. N. Winchell (1926), J. Palacois (1927), F. Machatschki (1928), W. W. Nikitin (1929), W. F. de Jong (1930), L. Pauling a E. W. Neuman (1934), v novější době R. Nováček (1943), V. Pákozdy (1949) a nejnověji E. K. Lazarenko (1956), J. H. Bernard (1957), V. Bouš-

* Prom. geol. J. Hak, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora.

ka (1956), N. A. Ibrahim (1957). Výčet starších analýz je podán v mineralogii C. Hintzeho (1902) a v chemické mineralogii Doelterové (1926). Nejnovější shrnutí chemických analýz, rentgenometrických dat, diskusí chemického vzorce a výskytu tetraedritů podal E. K. Lazarenko.

V. Danově mineralogickém systému (1946) jsou ve skupině tetraedritu uvedeny dva hlavní nerosty — *tetraedrit* a *tennantit*. Oba minerály tvoří plynulou izomorfní řadu. Všeobecný vzorec je uveden v Danovi ve smyslu Pauling-Neumanova názoru jako $A_{12}X_4S_{13}$, tj. pro tetraedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, pro tennantit $Cu_{12}As_4S_{13}$.

Chemicky jsou nerosty této skupiny velmi komplikované jak po stránce kvalitativní, tak hlavně po stránce různých kvantitativních poměrů zastupujících se elementů. J. H. Bernard (1957) se zabývá na základě četných spektrálních i chemických analýz izomorfii ve skupině tetraedritu a diskutuje řadu prvků, vyskytujících se v nerostech této skupiny. Podle J. H. Bernarda (1957) lze uvažovat o zastoupení mědi prvky Ag, Au, Cd, Fe, Hg, Pb, Zn, In snad i Sn. Antimon může být zastoupen As, Bi, Ge, snad i Te, arzén prvky Sb, Te, pravděpodobně též Ge, Se, Sn, síra arzenem a snad i selenem.

Problém vzorce je komplikován právě složitostí chemismu tetraedritů a zabývalo se jím mnoho badatelů, kteří při jeho řešení vycházeli jak z provedených analýz (A. Kretschmer 1911, G. T. Prior a L. J. Spencer 1899), tak z rentgenometrického a strukturního výzkumu (F. Machatschki 1928, L. Pauling a E. W. Neuman 1934). Názory o teoretickém vzorci shrnuje V. Pákozdy (1949), která též analyzovala řadu tetraedritů i ze slovenských nalezišť, a nejnověji E. K. Lazarenko (1956) a J. H. Bernard (1957). Z mnoha interpretací lze uvést Tschermakovo pojetí, které odpovídá dnešním představám o struktuře tetraedritu. G. Tschermak (1894) píše vzorec $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ nebo $3Cu_3SbS_3 + CuZn_2SbS_4$, což jsou komponenty izomorfní směsi. Z hlediska strukturního zabýval se řešením vzorce hlavně F. Machatschki (1928), podle něhož je základem krystalového typu molekula $R_3^I R^{III} S_3$, kde R^I je běžně měď, R^{III} antimon a arzén. Měď může být zastupována dvoumocnými ionty, zvláště Zn a Fe. Odlišný názor na uspořádání atomů v mřížce tetraedritu mají autoři L. Pauling a E. W. Neuman (1934), kteří se zabývali řešením struktury *binnitu* (tennantit s vyšším obsahem Fe, Ag a někdy Zn). Statistickým vyčíslením mnoha analýz zjistili, že poměr $(Cu+Zn):Sb$ je blízký 3,00. Poměr $Sb:S$ se zřetelně liší od 3,00. Nejpravděpodobnější hodnota pro tento poměr při tělesně centrované mřížce je $26/8$, tj. 3,25. Lze tedy oprávněně interpretovat vzorec jako $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$. Tato formulace byla v podstatě vyslovena dříve G. Tschermakem (1894) a obecněji A. Kretschmerem (1911).

Kvantitativních chemických analýz nerostů tetraedritové skupiny byla provedena celá řada. U velké většiny analyzovaných tetraedritů však chybí konfron-

tace s mikroskopickým, spektrálně analytickým a rentgenometrickým studiem. S tím souvisí též nesnáze s vyjádřením chemického vzorce, neboť někdy byly analyzovány heterogenní směsi. Z autorů, kteří se zabývali chemickou analýzou těchto nerostů v dřívější době, nutno jmenovat G. T. P r i o r a se L. J. S p e n c e r e m (1899) a A. K r e t s c h m e r a (1911), jejichž analýzy můžeme považovat za jedny z nejpresnějších. Úplný popis analýzy uvedl J. L o c z k a (1901), A. K r e t s c h m e r (1911) a nejnověji V. P á k o z d y (1949) a N. A. I b r a h i m (1957). Všechny dosud užívané metody mají stejný princip. Na jemně rozpráškovaný vzorek se působí plynným chlórem nebo brómem, aby se oddělily těkavé halogenidy. Netěkavý podíl se pak zpracovává rozmanitými způsoby. Této klasické metodiky použil nejnověji N. A. I b r a h i m (1957), jehož metodu je vhodné uvést a konfrontovat s metodikou použitou autorem. Na jemně rozpráškovaný tetraedrit (navážka 0,3 až 0,5 g) se působí plynným chlórem a v netěkavém podílu zůstávají Ag, Co, Cd, Mn, Ni, Cu, Pb, částečně Fe a Zn. Do destilátu přecházejí těkavé halogenidy Sb, As, Bi, Hg a zbytek Fe a Zn. V netěkavém podílu se měď oddělí jodidem a potom stanoví jako siřník. Železo a zinek se stanoví z těkavého i netěkavého podílu ve filtrátu po vysrážení siřníků druhé analytické třídy. Oddělení zinku od železa se provádí trojnásobným přesrážením amoniakem. Železo se pak stanoví manganometricky a zinek se sráží jako siřník a váží jako kysličník. V těkavém podílu se stanoví Hg, Sb a As po jejich předchozím vysrážení sirovodíkem. Arzén a antimon se oddělí od HgS rozpuštěním v Na_2S . Rtuť se posléze stanoví po přesrážení jako siřník. Toto přesrážení je nutné, neboť jinak by byl zjištěn obsah HgS zvyšován o částečně okludované siřníky arzenu a antimonu. Vzájemné dělení arzenu a antimonu se provádí obvykle destilací v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Chlorid arzenitý se potom titruje 0,1 N KBrO_3 . Antimon se oddestiluje za vyšší teploty (150–175 °C) a titruje stejným způsobem. Síra se stanoví vážkově jako síran ze zvláštní navážky. Obsah Ag a Bi stanovil N. A. I b r a h i m (1957) spektrochemicky.

N. A. I b r a h i m e m použitá klasická metodika má několik nevýhod. Je to především dělení jednotlivých prvků a jejich zdlouhavé, převážně vážkové stanovení. Časté používání sirovodíku je nepříjemné a dnes se ho v moderních laboratorích užívá co nejméně. Oddělování antimonu destilací jako chloridu antimonitého není výhodné, neboť SbCl_3 často nepředestiluje zcela kvantitativně a destilace se musí opakovat. Stejně tak stanovení Zn a Fe je nevýhodné, neboť je nutné spojit těkavý i netěkavý podíl, což je zdlouhavé a může být i zdrojem chyb. Tato nejnovější modifikace klasické metody je v principu totožná s metodikou užívanou dříve jinými autory (J. L o c z k a 1901, G. T. P r i o r a L. J. S p e n c e r 1899, V. P á k o z d y 1949) a liší se pouze v detailech jednotlivých stanovení. Stanovením rtuti v tetraedritech se zabýval J. J. F e i n b e r g (1932), který užíval destilační metody, a R. N o v á č e k (1943), který aplikoval T o m í č k o v u titrační metodu stanovení Hg v rumělce.

Použité metody

Kvantitativní chemická analýza

V této kapitole je uveden stručný popis stanovení jednotlivých prvků tak, jak byla prováděna autorem při analýze tennantitu a dvou Hg tetraedritů. Je zdůvodněno použití jednotlivých metod a poukázáno na jejich výhody i případné nevýhody. Navážky pro jednotlivá stanovení se pohybovaly kolem 0,1 g, pouze při stanovení stříbra v Hg tetraedritu byla navážka 0,3 g. U polarografických stanovení bylo pro nedostatek materiálu použito metody standardního roztoku místo přesnější metody standardního přídatku. Složení srovnávacích roztoků však bylo upraveno tak, aby pokud možno odpovídalo analyzovanému materiálu.

Rozpouštění tetraedritů je ztíženo především vylučováním sraženiny hydrolyzovaných sloučenin antimonu, které často vadí při dalších analytických operacích (k potlačení hydrolýzy se používá kyseliny vinné, ovšem pokud nevadí při dalších stanoveních). Tetraedrity se rozpouštějí v koncentrované kyselině dusičné, v lučavce královské, v koncentrované kyselině sírové (případně s KMnO_4), jejíž použití je pro většinu dalších analytických stanovení nejvhodnější. V kyselině solné se tetraedrity nerozpouštějí. Z rozkladů tavením lze použít oxidačního tavení s uhličitánem sodným a peroxydem sodíku a freiberského rozkladu.

S t a n o v e n í m ě d i. Měď je v tetraedritech vždy v podstatném množství (asi 30–40 %). V tennantitu byla stanovena měď elektroanalyticky a polarograficky, v Hg tetraedritech jen polarograficky. Princip elektroanalytického stanovení Cu v tennantitu tkví v jednoduchém oddělení As, Ag, Bi, Fe a elektrolýze z amoniakálního prostředí; při větším obsahu antimonu z amoniakálního a vínanového prostředí. Arzén odstraníme několikerým odpařením roztoku obsahujícího kyselinu chlorovodíkovou a siřičitan sodný. Stříbro se oddělí jako chlorid a železo s vismutem jako hydroxydy. Při elektroanalytickém stanovení jsou výsledky poněkud vyšší (např. u tennantitu při elektroanalytickém stanovení byl obsah mědi 40,67 %, při polarografickém 40,0 %, avšak i tento rozdíl je v mezích analytických chyb), neboť se neoddělí zcela kvantitativně rušící prvky (viz spektrální analýzu elektrolytické mědi). Při vyšším obsahu rušících prvků, zejména Ag, Bi, Sb je vhodnější polarografické stanovení, které je selektivní, rychlé a dostatečně přesné i při tak vysokém obsahu mědi. Po rozpuštění vzorku v koncentrované kyselině sírové polarografujeme v prostředí $1\text{ N NH}_3 + 1\text{ N NH}_4\text{Cl}$ od 0,0 V.

S t a n o v e n í z i n k u. Zinek se vyskytuje v tetraedritech od stopových množství asi do 10 %. Lze ho stanovit snadno polarograficky v prostředí $1\text{ N NH}_3 + 1\text{ N NH}_4\text{Cl}$ po předchozím elektrolytickém oddělení mědi.

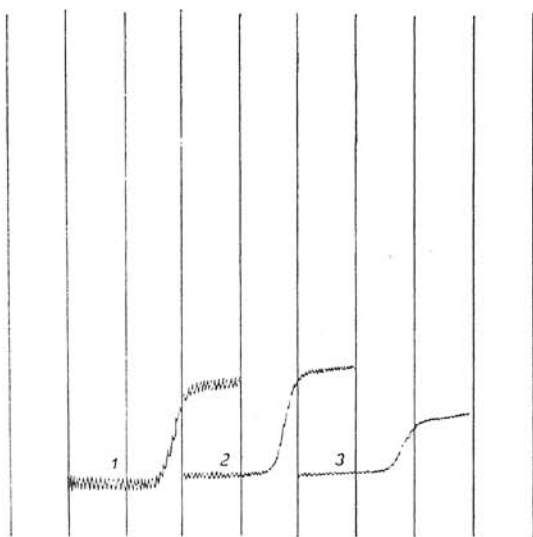
Ostatní metody, odstraňující rušivý vliv mědi, jsou příliš pracné a zdlouhavé. Zabýval se jimi G. W. C. Milner (1947). Při větším obsahu zinku (nad $1/10$ obsahu mědi) lze ho stanovit polarograficky přímo vedle mědi. Při vyšším obsahu

železa je vhodné opakovat vysrážení hydroxydů a pracovat metodou standardního přídatku. Pro použití této polarografické metody stanovení zinku mluví její poměrná rychlost, selektivnost a přesnost, neboť vážková stanovení jsou dosti zdlouhavá i obtížná.

Stanovení železa. Při menších množstvích železa od 0,5 % až do 4 % je vhodné polarografické stanovení v prostředí trietanolaminu s louhem po jeho předběžném oddělení jako hydroxydu železa, případně manganu amoniakem (M. Spálenka 1954). Vyšší obsahy lze stanovit snadno titračně manganistanem.

Stanovení vismutu, olova a kadmia. Vismut bývá v nerostech tetraedritové skupiny přítomen od stopových množství do několika procent. Kadmium obvykle nepřesáhne 0,5 % a rovněž obsah olova většinou nepřesahuje desetiny procenta. Tyto prvky stanovíme současně polarograficky po odstranění rušivého vlivu mědi. Jejich souběžným stanovením se zabýval K. Suchý (1931) a M. Spálenka (1954). Autor aplikoval tuto metodu, jejíž princip je v předběžném maskování mědi kyanidem a vysrážení ostatních kationtů I. analytické třídy sirníkem sodným. Po odfiltrování a promytí se sirníky rozpustí a polarografují v kyselém citrátovém prostředí, v němž jsou dostatečně odděleny „vlny“ vismutu od mědi, která byla stržena do sraženiny sirníků. V citrátovém prostředí dochází nejprve k vylučování vismutu, dále mědi, olova a nakonec kadmia. V prostředí kyseliny vinné se vylučuje měď před vismutem. U tetraedritů obsahujících rtuť dochází při srážení sirníků Bi, Pb a Cd k jejich okluzi sirníkem rtuťnatým a je nutné je potom rozpouštět v lučavce královské. Souběžné stanovení těchto tří prvků je značně výhodnější než jejich vzájemné dělení (především dělení vismutu od mědi) a vážkové stanovení.

Stanovení arzenu. Množství arzenu je dáno poměrem zastoupení členů tetraedrit-tennantitového systému. Většinou však převládá antimonová složka nad arzénovou. Stanovení arzenu je poměrně jednoduché a selektivní. Spočívá v oddestilování chloridu arzenitého od ostatních prvků a v dalším jeho odměrném stanovení s potenciometrickou indikací. Volumetrické stanovení je vhodné pro

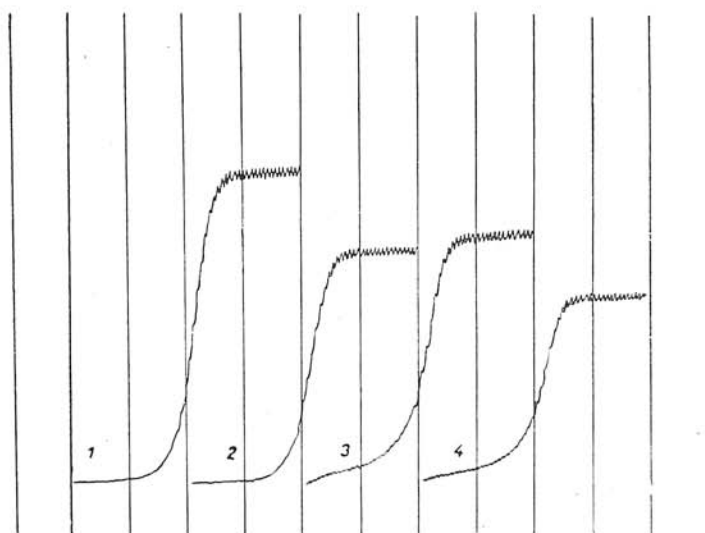


Obr. 8. Polarografické stanovení zinku v Hg tetraedritu (vz. č. 25). 1, 2 — roztok vzorku, 3 — standardní roztok (1 mg Zn/100 ml roztoku). Citl. 1/15.

obsahy nad 0,1 % As. Jako odměrného činidla lze užít nejlépe 0,05 N — 0,01 N KBrO_3 . Ekvivalentní skok je zřetelný i při použití velmi zředěných roztoků.

Stanovení antimonu. Obsah antimonu kolísá od stopových množství asi do 29 %. U tetraedritů s vyšším obsahem antimonu jej stanovíme snadno elektroanalyticky v prostředí sirníku sodného po předběžném síroalkalickém vytavení. Při velmi malých množstvích antimonu je stanovení obtížné pro velký nadbytek arzenu a hlavně mědi i jiných rušivých prvků. V tomto případě lze použít metody popsané J. Doležalem a P. Beranem (1956). Měď a další rušící prvky oddělíme síroalkalickým tavením. Po rozpuštění sirníků arzenu a antimonu odstraníme rušivý vliv arzenu redukcí fosforanem a polarografujeme v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

Stanovení rtuti. Koncentrace rtuti v tetraedritech dosahuje maxima kolem 19 %. Stanovením rtuti v tetraedritech se zabýval R. Nováček (1943), který použil titrační metody Tomíčkovy (1924), která je založena na titraci síranu nebo dusičnanu rtuťnatého roztokem 0,1 N — NH_4CNS . Z prvků, běžně přítomných v tetraedritech, vadí při tomto stanovení stříbro. Jsou tedy výsledky, získané touto metodou, relativně vyšší o obsah stříbra a lze ji použít jen tehdy, je-li koncentrace stříbra minimální. Autor použil ke stanovení rtuti Eschkovy destilační metody. Vzorek se zahřívá v porcelánovém kelímku s přísadou kyslíčníku vápenatého nebo práškového železa a vydestilovaná rtuť se kondenzuje na vodou chlazeném zlatém víčku, s nímž tvoří amalgam. Tato metoda je vhodná pro poměrně široké rozmezí obsahu rtuti (0,1 % — 10,0 %). Jak vyplývá ze spektrální analýzy amalgamu (tab. 8), nedochází ke zvýšení výsledku při stano-

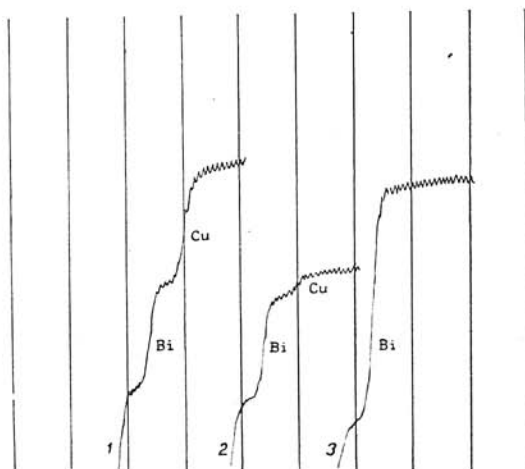


Obr. 9. Polarografické stanovení železa v tetraedritu. 1, 2 — standardní roztok (5 mg Fe/100 ml, roz.), 3, 4 — roztok vzorku. Citl. 1/15 a 1/20.

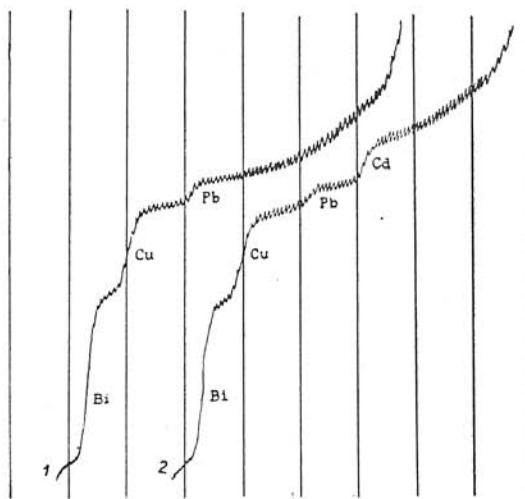
vení rtuti o vytěkaný arzén nebo antimon, které, jak ukázala termická analýza Hg tetraedritu, unikají zároveň se rtutí z mřížky nerostu. Tyto prvky se patrně při destilaci zachycují ve svrchní vrstvičce práškového železa a dále neunikají. Při vysokém obsahu rtuti, který mají studované Hg tetraedrity, a poměrně malé koncentraci arzenu, nepříchází tedy ovlivnění výsledku stanovení Hg vůbec v úvahu.

Stanovení stříbra. Ve studovaných Hg tetraedritech je obsah stříbra nepatrný a pohybuje se kolem desetin procenta. Pro nedostatek materiálu (tetr. 8836) bylo stanoveno stříbro jen v Hg tetraedritu č. 25. Použila se elektroanalytická metoda stanovení z prostředí zředěné kyseliny sírové, kdy lze stříbro oddělit do Cu, Bi, Cd, resp. malého množství Pb a od kationtů III. elektroanalytické skupiny. Rtuť nutno předem odstranit vyžiháním vzorku a hydrolyzu sloučenin antimonu potlačit přidáním kyseliny vinné. Stříbro v tennantitu bylo stanoveno vážkově jako AgCl. Ke stanovení stříbra v tetraedritech (freibergitech), které jsou na stříbro značně bohaté, lze též použít Volhardovy titrační metody. O aplikaci této metody bude pojednáno na jiném místě (J. H. Bernard, J. Hak 1960).

Stanovení síry. Obsah síry bývá průměrně kolem 25 %. Její vázkové stanovení jako síran barnatý patří k nejběžnějším analytickým operacím. K převedení siřníkové síry v síranovou je v daném případě nejvhodnější oxidační tavení s uhličitanem sodným a peroxydem sodíku.



Obr. 10. Polarografické stanovení vismutu v Hg tetraedritu (vz. č. 25). 1, 2 — roztok vzorku, 3 — standardní roztok (100 mg Bi/100 ml roztoku). Citl. 1/30.



Obr. 11. Kvalitativní polarografický záznam současného stanovení Bi, Cu, Pb a Cd v prostředí kyselého citrátu (obě křivky). Připravený roztok. Citl. 1/40.

Spektrální analýza

Spektra laskavě nafotografoval J. Litomiský, prom. chemik v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře při těchto podmínkách: spektrograf zn. ISP 22 (křemenný spektrograf o střední disperzi, rozsah 2300—4900 Å), střídavý oblouk 4—5 A, expoziční doba 45 sec, uhlíkové elektrody ČKD Stalingrad. Spektrální desky byly autorem vyhodnoceny pomocí Kalinových tabulek (1952). Zjištěné prvky byly podle polokvantitativního odhadu intenzity a počtu analytických čar zařazeny do čtyř skupin:

- 1 — množství podstatné ≥ 1 %,
- 2 — množství podřadné $> 1,0-0,1$ %,
- 3 — množství podřadné až nepatrné $0,1-0,01$ %,
- 4 — množství nepatrné až stopové $< 0,01$ %,
- ? — prvky nezaručené.

Mimo zjištěné prvky bylo pátráno po všech elementech, které lze za uvedených podmínek identifikovat.

Rentgenometrický výzkum

Rentgenometrický výzkum byl zaměřen na stanovení mřížkové konstanty analyzovaných nerostů a výpočet hodnot d . Rentgenové snímky byly zhotoveny v laboratoři Ústředního ústavu geologického v Praze metodou Debye-Scherrerovou na rentgenové aparatuře zn. Mikrometa. Průměr komůrky 57,3 mm, záření $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418$ Å), Ni filtr, exp. doba 45 min. při 30 kV, 20 mA. Intenzita reflexů byla odhadnuta v 10 stupních, kde 10 značí nejintenzivnější pozorovanou interferenci a 1 nejslabší. Ke stanovení mřížkové konstanty bylo použito Wyckoffovy precizní metody. Cejchovací látkou byl chlorid sodný p. a. ($a_0 = 5,628$ kX).

Mineragrafický výzkum

Při mineragrafickém výzkumu byla sledována především čistota analyzovaných nerostů a identifikovány heterogenní příměse. Na tomto podkladě byla provedena diskuse spektrálních analýz. Autor použil diagnostických leptacích zkoušek podle M. N. Shorta (1931) při této koncentraci chemikálií: HNO_3 1:1, HCl 1:1, KCN 20 %, FeCl_3 20 %, KOH 40 %, HgCl_2 5 %.

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrické analýzy bylo použito s úmyslem získat určité hodnoty, odpovídající rozkladu nebo tání některých prvků z mřížky. Termickým studiem sirníků se zabýval F. Duval (1953), který však zkoumal umělé sirníky a jiné

látky. L. Ž á k (1956) studoval syntetický MnS a alabandin z Litošic. O. C. K o p p a P. F. K e r r (1957) zkoumali některé sulfidy a arzenidy diferenční termickou analýzou.

Termický výzkum prováděl autor v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře za těchto podmínek: bylo použito vertikální pícky a upravených analytických vah se vzdušným tlumením. Rychlost zahřívání 3°C za min., termočlánek Pt — Pt/Rh. Vzorky byly žíhány v porcelánových kelímcích o rozměrech $15 \times 20 \times 30$ mm. Analýza byla prováděna za přístupu vzduchu do teploty 1030°C (tennantit) a 1040°C (tetraedrit). Vzorky byly rozetřeny a přesáty v sítu o velikosti oka 0,35 mm, prášek byl volně nasypán do kelímku a potom setřesen. Navážka u tennantitu byla 0,2 g, u Hg tetraedritu 0,3 g. Produkty termické analýzy nebyly pro nedostatek materiálu podrobeny dalšímu chemickému a rentgenometrickému studiu, které je nutné pro exaktní interpretaci pyroliníí.

Stanovení hustoty

Hustota byla stanovena pyknometricky a hydrostaticky pomocí platinové spirály. Uvedené výsledky jsou aritmetickým průměrem nejméně osmi měření, prováděných pro kontrolu oběma metodami. Při pyknometrickém stanovení byl používán pyknometr o objemu 1 ml.

Souhrn výsledků získaných komplexním výzkumem studovaných nerostů

V této kapitole jsou uvedeny výsledky získané použitými metodami při studiu analyzovaných nerostů.

Tennantit z Cínovce

Analyzovaný nerost byl autorovi propůjčen ze studijního materiálu J. H. B e r n a r d a, jímž byl též identifikován a popsán (1954). Nerost pochází ze svislých žil z II. patra cínoveckého ložiska. Tennantit má tmavošedou barvu a červeno-hnědý vryp. Je zarostlý v barytové žilovině, v níž tvoří nepravidelná zrna. Parageneticky je vázán na cínovcovou formaci krušnohorskou, kde spolu s jinými sulfidy reprezentuje hydrotermální fázi. Mikroskopicky lze sledovat mimo baryt ještě sekundární malachit a limonit. Při identifikačním leptání byla všechna leptadla negativní. Autorem vypočtená mřížková konstanta a teoretické hodnoty d jsou prakticky totožné s hodnotami zjištěnými pro tento nerost J. H. B e r n a r d e m (1954), a proto zde nejsou uvedeny. Hustota — 4,37.

Kvalitativní spektrální analýza:

množství podstatné — As, Cu, Zn,

množství podřadné — Ba, Fe, Ag,
 množství podřadné až nepatrné — Ca, Pb, Sb,
 množství nepatrné až stopové — Al, Bi, Cd, In, Si.

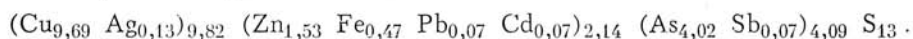
Vzorec podle Pauling — Neumanova pojetí:



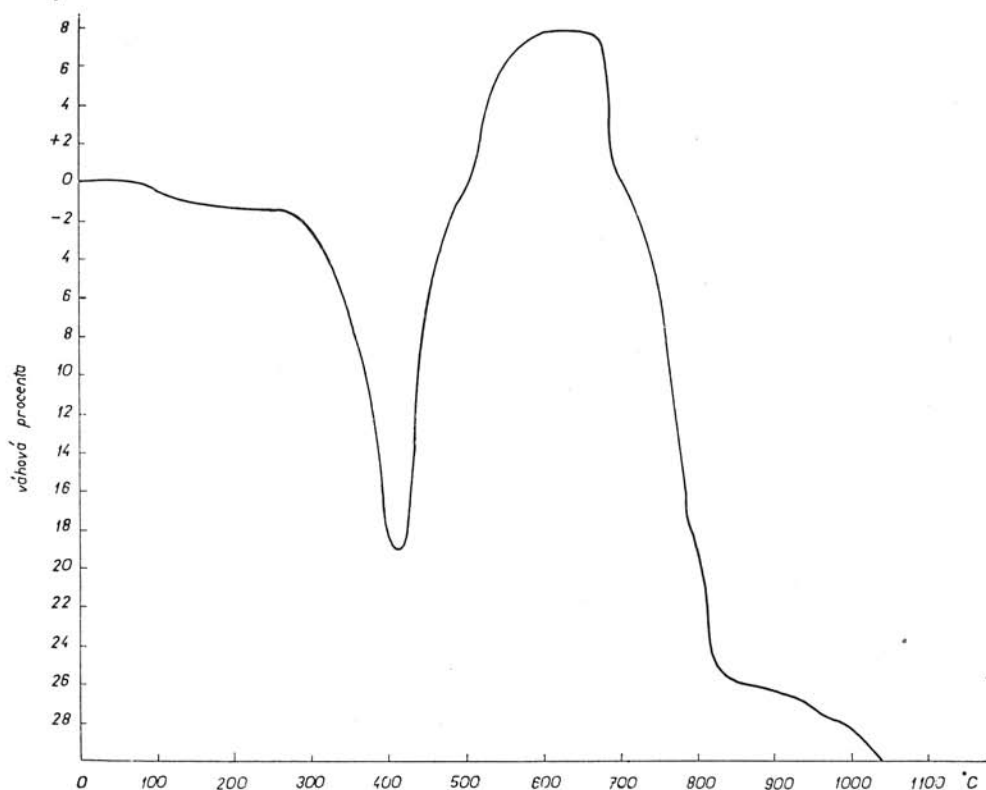
Vzorec podle Machatschkiho pojetí:



Vzorec podle interpretace E. K. Lazarenka:



V tabulce jsou pro srovnání uvedeny analýzy některých tennantitů blížících se svým složením cínoveckému.



Obr. 12. Křivka tepelného rozkladu tennantitu.

Termogravimetrická analýza

Termická křivka je uvedena na obr. 12. Začátek linie nelze dobře interpretovat,

Tabulka 1
Výsledky chemické analýzy tennantitu z Cínovce

	A	B	Ø	Po odečtení BaSO ₄ a pře- počtení na 100 %	Atomové kvocienty
Cu	40,71	40,63	40,67	41,53	0,6535
Zn	6,74	6,48	6,61	6,75	0,1032
Fe	1,76	1,76	1,76	1,80	0,0322
Ag	0,96	0,98	0,97	0,99	0,0092
Pb	0,29	0,32	0,31	0,32	0,0015
Cd	0,10	0,10	0,10	0,10	0,0009
As	19,86	19,95	19,91	20,32	0,2714
Sb	0,09	0,09	0,09	0,09	0,0007
S	27,44	27,59	27,52	28,10	0,8763
BaO	1,37	1,37	1,37	—	—
SO ₃	0,72	0,72	0,72	—	—
Celk.			100,03	100,00	

Tabulka 2
Srovnání chemických analýz některých tennantitů blížících se
svým složením cínoveckému

Lokalita Analytik Citace liter.	Freiberg Plattner Pogg. Ann. 67, p. 422, 1846	Binnental Prior Miner. Mag. 15, p. 385, 1908	Cínovec autor 1956
Cu	41,07	42,03	40,67
Ag	—	1,24	0,97
Cd	—	—	0,10
Fe	2,22	0,62	1,76
Pb	0,34	—	0,31
Zn	8,89	7,76	6,61
As	18,88	19,80	19,91
Sb	—	—	0,09
S	28,11	28,08	27,52
BaO	—	—	1,37
SO ₃	—	—	0,72
Celk.	99,51	99,53	100,03

ale jde asi o ztrátu vlhkosti. Minimum s vrcholem při 420 °C odpovídá tékání arzenu z mřížky. Váhový úbytek je prakticky totožný s obsahem arzenu stanoveným kvantitativní chemickou analýzou. Potom následuje patrně oxydace siřníkové síry a při teplotě kolem 675 °C nastává tepelný rozklad vzniklých produktů. L. H. Borgström (převzato od C. Doeltera 1926) klade disociaci tennantitu do teploty okolo 800–1000 °C při 60 atm. Podle zaznamenané křivky studovaného tennantitu je rozklad skončen při teplotě 850 °C.

Hg tetraedrit z Rudňan

Lokalizace: žíla Droždiak, 2. patro (Křížové), vz. č. 25. Zkoumaný nerost byl autorovi propůjčen ze studijního materiálu J. H. Bernarda, který provádí geochemický výzkum rudňanské oblasti. Tetraedrit je kusový, velmi homogenní, zarostlý do *sideritu* a *barytu*. Má ocelově šedou barvu a jeví náznak odlučnosti. Vryp má černý. Parageneticky je tetraedrit vázán na žilnou sideritovou formaci

Tabulka 3

Mřížková konstanta a srovnání měřených a teoretických hodnot d pro Hg tetraedrit z Rudňan (vz. č. 25)

CuK $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni filtr, 30 kV, 20 mA, exp. 45 min., průměr komůrky 57,3 mm, srovnávací substance NaCl p. a.

I	$2\theta/\text{mm}$ corr.	d	d calc. $a_0 - 10,457 \text{ \AA}$	hkl
10	29,61	3,02	3,017	222
4	34,37	2,61	2,614	400
3	36,49	2,46	2,465	411, 330
2	47,62	1,92	1,908	521
9	49,34	1,85	1,849	440
8	58,58	1,575	1,577	622
2	61,39	1,510	1,509	444
2	62,90	1,478	1,479	710, 550, 543
2	72,34	1,306	1,307	800
2	73,48	1,289	1,287	811, 741, 554
3	78,72	1,215	1,216	831, 750, 743
4	80,04	1,200	1,199	662
2	82,55	1,168	1,169	840
3	86,27	1,127	1,127	921, 761, 655
6	92,58	1,067	1,067	844
1	100,03	1,006	1,006	10. 2. 2., 666
1	103,83	0,979	0,979	871, 855, 774
1	106,44	0,962	0,962	10. 3. 3., 961

$a_0 - 10,457 \pm 0,010 \text{ \AA}$, hustota — 5,34.

Spišsko-gemerského rudohoří. Nerostnou asociací z Rudňan se zabýval F. Ulrich (1936) a nejnověji J. H. Bernard (1956). Mikroskopicky nebyl v analyzovaném nerostu zjištěn jiný minerál. Identifikační leptání: HNO_3 po 1. min. negativní, po 1 min. 30 sec vzniká světlehnědá skvrna. Vůči ostatním leptadlům je negativní.

Kvalitativní spektrální analýza:

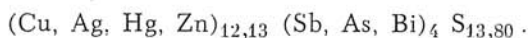
množství podstatné — Cu, Hg, Sb,

množství podřadné — As, Bi,

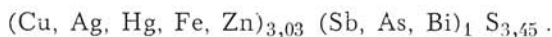
množství podřadné až nepatrné — Ag, Fe, Zn,

množství nepatrné až stopové — Al, Ba, Ca, Cd, Mg, Mn, Si, Ti.

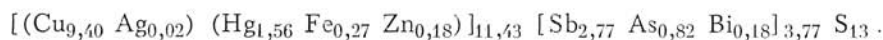
Vzorec podle Pauling — Neumanova pojetí:



Vzorec podle Machatschkiho pojetí:



Vzorec podle interpretace E. K. Lazarenka:



Termogravimetrická analýza

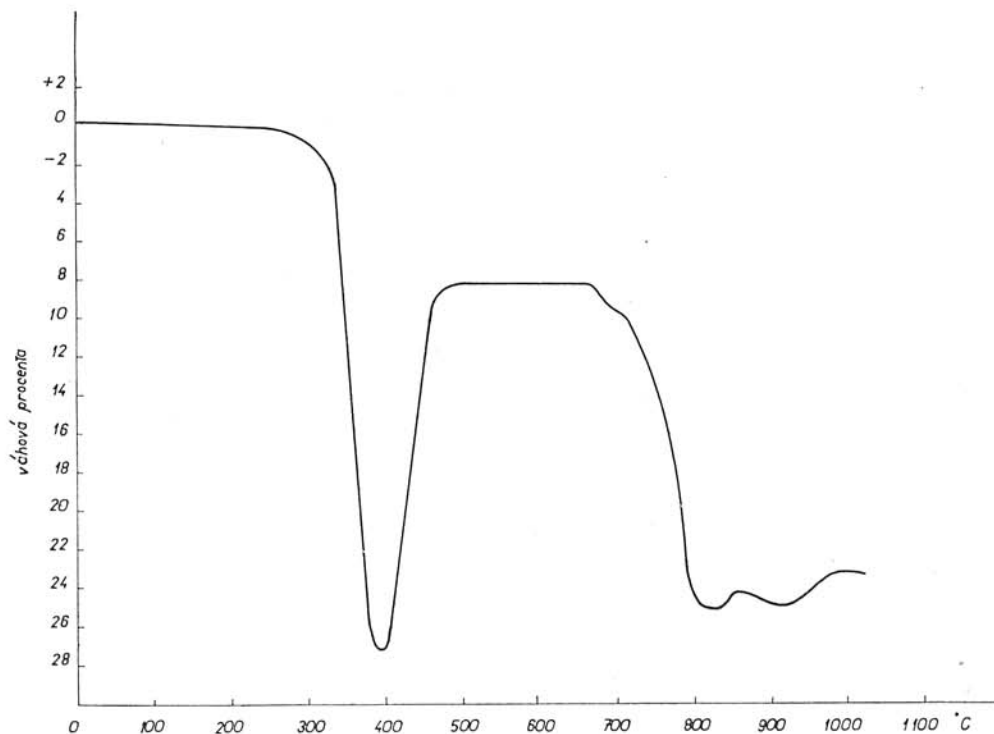
Hg tetraedrit byl podroben termickému studiu, jehož výsledek vyjadřuje křivka na obr. 6. Začátek pyrolinie je velmi plynulý. Vrchol minima je vzhledem k pyrolinii tennantitu posunut k nižší teplotě (390°C) a odpovídá těkání rtuti, arzenu, snad i části síry nebo antimonu. Potom patrně následuje, stejně jako u tennantitu, oxydace siřníkové síry, vázané na zbývající kationy v mřížce, na síru síranovou.

Tabulka 4

Výsledky chemické analýzy Hg tetraedritu z Rudňan (vz. č. 25)

	A	B	Ø	Atomové kvocienty
Cu	33,36	33,35	33,35	0,5249
Ag	0,12	0,13	0,12	0,0011
Hg	17,50	17,33	17,41	0,0868
Zn	0,61	0,62	0,61	0,0094
Fe	0,86	0,91	0,88	0,0157
Sb	18,88	18,83	18,86	0,1549
As	3,39	3,49	3,44	0,0459
Bi	1,99	2,02	2,01	0,0096
S	23,23	23,30	23,27	0,7259
Celk.			99,95	

Při teplotě 675 °C nastává tepelný rozklad vzniklých produktů, který při 700 °C je poněkud zpomalen. Disociace je ukončena při teplotě kolem 850 °C. Konec křivky je nereprodukovatelný.



Obr. 13. Křivka tepelného rozkladu Hg tetraedritu (vz. č. 25).

Hg tetraedrit z Rudňan

Lokalizace: žíla Droždiak, IV. patro, střední žíla. Vzorek je uložen v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře v dokumentaci pod č. 8836. Tetraedrit tvoří celistvé masy v převládající sideritové žilovině. Makroskopicky lze pozorovat ještě mladší *chalkopyrit*, starší *pyrit*, *křemen* a světlý *karbonát (ankerit)*. Mikroskopicky nebyl zjištěn jiný minerál mimo uvedené nerosty. Z rudních minerálů zcela převládá tetraedrit, méně hojný je chalkopyrit a pyrit. Z minerálů žiloviny převládá siderit nad křemenem a ankeritem. Diagnosticky byl tetraedrit leptán se stejným výsledkem jako předchozí nerost (vz. č. 25).

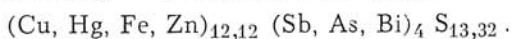
Kvalitativní spektrální analýza:

množství podstatné — Cu, Hg, Sb,

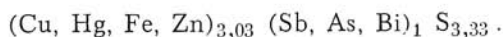
množství podřadné — As, Bi,

množství podřadné až nepatrné — Ag, Fe, Si, Zn,
 množství nepatrné až stopové — Al, Ca, Mg, Mn, Pb, Ti,
 prvky problematické — Ba.

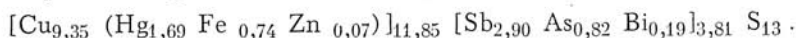
Vzorec podle Pauling — Neumanova pojetí:



Vzorec podle F. Machatschkiho:



Vzorec podle interpretace E. K. Lazarenka:



Termogravimetrická analýza a stanovení stříbra nebyly provedeny pro malé množství vzorku, avšak vzhledem k velmi obdobnému chemismu obou Hg tetraedritů lze očekávat přibližně stejný obsah stříbra i průběh tepelného rozkladu.

V tabulce jsou pro srovnání uvedeny analýzy některých tetraedritů z Rudňan.

Tabulka 5

Mřížková konstanta a srovnání měřených a teoretických hodnot d
 pro Hg tetraedrit z Rudňan (vz. č. 8836)

$\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni filtr, 30 kV, 20 mA, exp. 45 min., průměr komůrky 57,3 mm
 srovnávací substance NaCl p. a.

I	$2\theta/\text{mm}$ corr.	d	d calc. $a_0 - 10,470 \text{ \AA}$	hkl
10	29,57	3,02	3,024	222
4	34,25	2,62	2,617	400
3	36,38	2,47	2,468	411, 330
2	47,52	1,91	1,912	521
9	49,27	1,85	1,851	440
8	58,50	1,578	1,578	622
1	61,28	1,512	1,511	444
1	62,69	1,481	1,481	710, 550, 543
1	72,25	1,308	1,308	800
1	73,40	1,290	1,289	811, 741, 554
2	78,56	1,217	1,217	831, 750, 743
3	79,87	1,201	1,201	662
1	82,42	1,171	1,171	840
2	86,15	1,129	1,129	921, 761, 655
1	88,58	1,104	1,104	930, 851, 754
5	92,32	1,069	1,069	844
1	99,85	1,008	1,008	10. 2. 2., 666
1	103,74	0,980	0,981	871, 855, 774
1	106,20	0,964	0,964	10. 3. 3., 961

$a_0 - 10,470 \pm 0,009 \text{ \AA}$, hustota — 5,39.

Tabulka 6

Výsledky chemické analýzy Hg tetraedritu z Rudňan (vz. č. 8836)

	A	B	Ø	Atomové kvocienty
Cu	31,89	31,88	31,88	0,5018
Hg	18,22	18,25	18,23	0,0909
Zn	0,24	0,25	0,24	0,0037
Fe	2,36	2,14	2,25	0,0399
Sb	18,94	19,12	19,03	0,1563
As	3,18	3,36	3,27	0,0436
Bi	1,99	2,10	2,05	0,0098
S	22,45	22,37	22,41	0,6989
Ner. zb.	0,32	0,30	0,31	—
			99,67	

Tabulka 7

Srovnání chemických analýz některých tetraedritů z Rudňan

	1	2	3	4	5	6
Cu	40,57	39,19	30,58	35,33	33,35	31,88
Ag	0,03	—	0,09	—	—	—
Hg	1,52	1,50	16,69	17,27	17,41	18,23
Fe	4,53	5,33	1,46	0,87	0,88	2,25
Zn	1,61	1,22	—	0,69	0,61	0,24
Pb	—	—	—	0,21	—	—
Sb	20,60	22,30	25,48	19,34	18,86	19,03
As	5,07	4,82	—	2,94	3,44	3,27
Bi	—	—	—	0,81	2,01	2,05
S	25,21	25,42	24,37	22,53	23,27	22,41
Ner. zb.	0,75	0,16	—	—	—	0,31
Celk.	99,89	99,94	98,67	99,99	99,83	99,67

1. A. Kretschmer, Zeit. f. Kristallogr. 48, 484, 1911.
2. V. Pákozdy, Acta Univ. Szeged., Acta Miner. Petrogr. III, 1949.
3. G. Friderici, Jahrbuch d. geol. Reichsamt 3, 98, 1852, lokalita Pcráč (Poracs) u Rudňan.
4. G. von Rath, Poggendorfs Annalen d. Physik und Chemie 96, 1855.
5. Autor, 1956.
6. Autor, 1956.

V této kapitole jsou zhodnoceny výsledky studia podle metod, jež byly při výzkumu použity. Kombinace těchto metod a vzájemná konfrontace výsledků poskytly určité objektivní hodnoty, které jsou podkladem k dalšímu výzkumu nerostů tetraedritové skupiny. Kvantitativní chemická analýza zůstává nejpřesnější metodou, kterou lze získat určité exaktní hodnoty ke geochemickým závěrům. Avšak i při použití nejmodernějších metod je relativně zdoluhavá pro výzkum velkých sérií vzorků, jejichž zpracování je při geochemických problémech nutné. Autor se pokusil aplikovat při analýze studovaných vzorků moderní, hlavně polarografické metody, které mají výhodu v přesnosti, specifičnosti i rychlosti stanovení za použití minimálního množství materiálu. Především selektivnost a jednoduchost těchto stanovení je výhodná při případném sledování určitého prvku v nerostu na žíle nebo v celé metalogenetické oblasti. Klasická, dosud užívaná destilační metoda stanovení nerostů tetraedritové skupiny neodpovídá již dnešním možnostem moderní analytické chemie. Při srovnání autorových analýz s některými analýzami tetraedritů z téhož ložiska nutno zdůraznit, že nestačí jediná analýza k definování chemismu nerostu na ložisku. Jak poukázal J. H. B e r n a r d (1957), je tetraedrit jedním z nerostů, jejichž chemismus se výrazně mění nejen na různých ložiskách, ale doznává podstatných změn na jediném ložisku i samotné žíle. Autorovy výsledky chemických analýz tetraedritů z Rudňan, v soulase s výsledky některých jiných pracovníků, svědčí o mimořádně vysokém obsahu rtuti některých tetraedritů a lze je řadit mezi rtutí nejbohatší tetraedrity na světě. Názor V. P á k o z d y (1949), že rudňanské tetraedrity nelze považovat za *schwartzity* pro relativně nízký obsah rtuti, je neopodstatněný a nutno zdůraznit, že vedle těchto, rtutí relativně chudých tetraedritů, vyskytují se v rudňanském ložisku tetraedrity rtutí značně bohaté. Obsah rtuti je zhruba závislý na hloubce (C. D o e l t e r, H. L e i t m e i e r 1926) a tedy i na podmínkách vzniku tetraedritu. K analýzám V. P á k o z d y (1949) nutno ještě dodat, že nebyl stanoven obsah vismutu, který se v tetraedritech spišsko-gemerské metalogenetické oblasti pohybuje řádově v desetinách procenta až procentech. Obsah stříbra je celkem nepatrný. Srovnáme-li obsah rtuti Hg tetraedritu (vz. 25) s množstvím rtuti v tetraedritu z II. patra žíly Droždiak, uvedeného v práci B o u š k o v ě (Vl. B o u š k a 1956), vidíme jistou disproporci, ke které nutno zaujmout kritické stanovisko již proto, že obě analýzy prováděl autor. Jelikož materiál použitý k analýze tetraedritu uvedeného v B o u š k o v ě práci je vyčerpán a není zde možnost opakovat analýzu, naskytá se několik možností k vysvětlení této zjevné nesrovnalosti. Již během výzkumu Vl. B o u š k y při diskusi vztahu mezi velikostí a_0 , hustotou a obsahem rtuti uvedeného tetraedritu tato disproporce svědčila pro nespolehlivost chemické analýzy. Z toho důvodu byla provedena kontrolní analýza jinou metodou (E s c h k o v a dest. metoda) než obě první a shledán

Tabulka 8

Výsledky kvalitativních spektrálních analýz studovaných nerostů a některých produktů analytických stanovení

	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	In	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
<i>Tennantit Činec</i>	■	•	■	■	■	■	•	•			■	■	■	•	•				•	•	■			•
<i>Hg tetraedrit Rudňany, vz. č. 25</i>	•	•	■		•	•	■	•			■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Hg tetraedrit Rudňany, vz. č. 8936</i>	•	•	■			?	■	•			■	•	■	■	•	•			•		■		•	•
<i>Síran barnatý, stanovení síry v tennantitu</i>		•				■	■	•			■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Síran barnatý, stanovení síry v Hg tetraedritu, vz. č. 25</i>		•				■	■	•			■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Elektrolytická měď, stanovení Cu v tennantitu</i>	•	•							•		■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Elektrolytická měď, stanovení Cu v Hg tetraedritu, vz. č. 25</i>	•	•					•		•		■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Elektrolytický anilinon, stanovení Sb v Hg tetraedritu, vz. č. 25</i>	•	•	•	•		•	•		•		■	•	■	■	•	•					■		•	•
<i>Amalgám - stanovení Hg v Hg tetraedritu, vz. č. 25</i>	•	■	?	•	•	•	?	•	•		■	•	■	■	•	•					■	?	•	•

■ množství podstatné (>> 1%)

□ množství podstatné (>1-1%)

□ prvky problematické

● množství vedlejší (>1-100%)

○ množství stopové (<0,01%)

obsah 7,78 % Hg (průměr z dvou titračních stanovení Hg = 8,55 procenta). Proto Vl. Bouška (1956) vysvětluje tento nesoulad mezi velikostí a_0 , hustotou a obsahem rtuti tím, že v daném případě ovlivňuje zvětšení a_0 též stříbro a vismut. Závěrem k této otázce nutno ještě dodat, že obsah rtuti podstatně kolísá i v tetraedritech stejného hloubkového horizontu rudní žíly. Zkoumaný tennantit lze řadit k velmi čistým arzenovým členům tennantit-tetraedritové řady. Vysoký obsah zinku jej řadí mezi tennantity zinkem značně bohaté.

Kvalitativní spektrální analýzou byl zkoumán jednak chemismus studovaných nerostů, jednak byla orientačně kontrolována čistota některých produktů analytických stanovení. Z tabulky spektrálních analýz vyplývá, že chemismus studovaných minerálů odpovídá v úvodu zmíněné prvkové asociaci, vyskytující se v nerostech tetraedritové skupiny. Spektrálně

zjištěné Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Sb, Zn a část Fe lze považovat za prvky, podílející se na stavbě mřížky těchto nerostů. Prvky Al, Ba, Ca, Mg, Mn, Si, Ti a část Fe nutno řadit k heterogenním příměsem původních žilovinových minerálů (baryt, siderit, ankerit, křemen atd.). Ze spektrálních analýz produktů chemických stanovení vyplývá, že nejčistší z nich je síran barnatý (stanovení síry), který obsahuje nečistoty pouze ve stopových koncentracích. Rovněž elektrolytická měď (elektroanalytické stanovení mědi v tennantitu a Hg tetraedritu) je velmi čistá a obsahuje nečistoty převážně ve stopových množstvích, pouze Ag, Hg a Bi v množství nepatrném. Stejně nepatrně je znečištěn elektrolytický antimon (elektroanalytické stanovení antimonu v Hg tetraedritech), v němž koncentrace stržených prvků nepřesahují stopová množství. Spektrální analýza amalgamu (stanovení rtuti v Hg tetraedritech) ukázala, že při E s c h k o v ě destilační metodě nedochází ke zvýšení výsledku stanovení rtuti o vytěkaný arzén nebo antimon, které spolu se rtutí unikají z mřížky tetraedritu při jeho zahřívání. Podřadné množství Al, Ca a Si i většinu dalších prvků zjištěných spektrální analýzou amalgamu nutno přičítat chemikáliím použitým při rozpouštění amalgamu.

Rentgenometrický výzkum potvrdil předpoklady F. M a c h a t s c h k i h o (1928) o velikosti mřížkové konstanty nerostů tetraedritové skupiny. Studované Hg tetraedrity mají vlivem značného množství rtuti vysokou hodnotu a_0 (srov. V l. B o u š k a 1956). Tennantit v souladu s literárními údaji a teoretickými předpoklady (V l. B o u š k a 1956, J. H. B e r n a r d 1957) o zvětšování a zmenšování a_0 různými příměsemi má naopak hodnotu a_0 nízkou. V tabulkách jsou uvedeny teoretické hodnoty d studovaných nerostů. Vysoká hustota Hg tetraedritů odpovídá jejich zjištěnému chemismu, především značnému obsahu rtuti, která se podstatně podílí na zvyšování jejich hustoty.

Termické studium poskytlo některé hodnoty, z nichž lze učinit zatím jen předběžné závěry. Možno říci, že arzén a rtuť tékají z mřížky zároveň při teplotě kolem 400 °C. Po jejich vytěkání následuje oxydace a při teplotě asi 675 °C nastává u obou nerostů tennantitu a Hg tetraedritu tepelný rozklad vzniklých produktů, který je ukončen mezi 800–850 °C.

K problému chemického vzorce nerostů této skupiny nutno podotknout, že podle autorových výpočtů na základě analytických výsledků se vzorce studovaných minerálů prakticky shodují s pojetím L. P a u l i n g a a E. W. N e u m a n a (1934), případně s interpretací E. K. L a z a r e n k a (1956), to jest $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, resp. $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

V ý t a h

Autor se v předložené práci zabývá chemicko-mineralogickým studiem některých nerostů tetraedritové skupiny a z výsledků možno učinit tyto závěry.

1. Ve srovnání s klasickou destilační metodou chemického rozboru tetraedritů jsou aplikace moderních analytických metod výhodnější pro svou selektivnost,

rychlost i jednoduchost stanovení. Pro stanovení mědi je vhodnější polarografická metoda, neboť odpadne oddělování elementů, rušících elektroanalytické stanovení. I při vysokých koncentracích mědi je toto stanovení dostatečně přesné. Arzén byl stanoven volumetricky po předběžném oddělení destilací. Antimon u tetraedritů elektroanalyticky v prostředí sirníku sodného, u tennantitu polarograficky. Výhodné je souběžné polarografické stanovení Bi, Pb a Cd v kyselém citrátovém prostředí. Železo a zinek byly stanoveny rovněž polarograficky. Pro stanovení rtuti je vhodnější E s c h k o v a destilační metoda. Síra byla stanovena vázkově, stříbro elektroanalyticky a v tennantitu jako AgCl.

2. Prvková asociace zjištěná spektrálním rozбором zkoumaných minerálů odpovídá teoretickým předpokladům o výskytu a zastupování prvků v nerostech tetraedritové skupiny (J. H. B e r n a r d 1957). Stejně tak další metody, jež byly použity při výzkumu, rentgenometrický výzkum, mineragrafie, stanovení hustoty potvrzují dříve vyslovené názory, uvedené v literatuře, o fyzikálních vlastnostech a velikosti mřížkové konstanty nerostů této skupiny.

3. Nově bylo použito termogravimetrické analýzy ke zkoumání tetraedritů a byly zjištěny hodnoty odpovídající těkání některých prvků (As, Hg) a tepelný rozklad nerostu.

4. Na základě analytických dat a výpočtů se vzorce analyzovaných minerálů prakticky shodují s pojetím L. P a u l i n g a a E. W. N e u m a n a (1934) a odpovídají teoretické formuli $A_{12} X_4 S_{13}$, to jest pro tetraedrit $Cu_{12} Sb_4 S_{13}$ a pro tennantit $Cu_{12} As_4 S_{13}$.

5. Analyzované nerosty patří k tetraedritům, které podle údajů v literatuře obsahují největší koncentrace rtuti. Zkoumaný tennantit lze řadit k velmi čistým minerálům tohoto druhu s vysokým obsahem zinku.

Závěrem si dovoluji poděkovat zvláště dr. J. H. Bernardovi za pečlivé sledování mé práce během celého výzkumu a cenné připomínky. Doc. dr. Luboru Žákovi děkuji za laskavé přečtení rukopisu a mnohé rady. Kolegovi inž. J. Babčanovi děkuji za kritické připomínky k chemickým kapitolám této práce.

LITERATURA — ЛИТЕРАТУРА — BIBLIOGRAPHY

- Anderson A. L., 1932: Notes on the oxidation of jamesonite, sphalerite and tetrahedrite. *Econ. Geol.* 27, 687. — Bernard J. H., 1954: Tennantit z Cinovce a Horní Rotavy. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny I. Sborník ÚÚG 21. — Bernard J. H., 1955: K sukcesi minerálů rudní žíly Droždiak v Rudňanech. *Věstník ÚÚG* 30, 237. — Bernard J. H., 1957: O izomorfním zastupování prvků ve skupině tetraedritu. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny III. *Rozpravy ČSAV* 67, seš. 3. — Bernard J. H., 1957: Předběžná zpráva o kombinaci výpočtů velikosti mřížkových konstant a semikvantitativních spektrálních analýz nerostů pro geochemický výzkum rudních žil. *Věstník ÚÚG* 32, č. 2. — Bernard J. H. — Hak J., 1960: Stříbrem bohatý tetraedrit z Kutné Hory, Staré Vožice a Příbrami. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny VII. *Čas. pro mineralogii a geologii* V, č. 1. — Blanchard R. — Boswell P. F., 1930: Limonite types derived from bornite and tetrahedrite. *Econ. Geol.* 25, 557. — Bouš-

ka V., 1956: Změna mřížkové konstanty Hg tetraedritů vlivem různého chemického složení. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny II. Rozpravy ČSAV 66, seš. 13. — Bouška V., 1957: O hodnotách d rtuťnatých tetraedritů. Věstník ÚUG 32, č. 2, 130. — Bouška V. — Čech F., 1956: O některých tetraedritech z Českomoravské vysočiny. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny VI. Čas. Moravského musea 41. — Breithaupt A., 1866: Mineralogische Studien. — Chlopin N. J. — Rafalovič N. A., 1948: Polarografičeskoe opredelenije malych količestv myšjaka. Žur. anal. chim. 3, 16. — Classen A., 1927: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Berlin. — Čejchan O. — Povondra P., 1956: Stanovení malých množství rtuti v komplexních barevných rudách. Rudy, č. 5, 153. — Černichov J. A. — Dobkina B. M., 1948: Metod opredelenija malych količestv kadmija. Zavod. labor. 14, 386. — Doelter C. — Leitmeier H., 1926: Handbuch der Mineralchemie IV, Dresden und Leipzig. — Doležal J. — Beran P., 1956: Rychlé metody v analýze kovů a nerostných surovin II. Stanovení antimonu v dlových rudách a koncentrátech. Chem. listy 50, č. 11, 1754. — Duval C., 1953: Inorganic thermogravimetric analysis. London. — Fajenberg S. J., 1953: Analiz rud cvetnych metallov. Moskva. — Figgis B. — Gibson N. A., 1952: The detection and estimation of microquantities of antimony. Anal. Chim. Acta 7, 313. — Filimonova A. A., 1952: Opyty po nagrevaniju bornitsoderžaščich kolčedannych rud. Izv. AN SSSR, ser. geol., 3, 76. — Fleischer M., 1955: Minor elements in some sulfide minerals. Econ. Geol. 50, 970. — Gruner J. W., 1929: Structures of sulfides and sulfoalts. Amer. Min. 14, 470. — Harcourt G. A., 1942: Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns. Amer. Min. 27. — Hauptman Z. — Strnad V. — Škramovský S., 1954: K otázce kvantitativní statmografie. Sborník Karlovy univ. k 200. výr. Lomonosovy univ., 299, Praha. — Hemala M. — Valčíková Z., 1954: Příspěvek k polarografickému stanovení železa a manganu. Chem. listy 48, č. 5, 777. — Hintze C., 1904: Handbuch der Mineralogie I, I. Abt., Leipzig. — Holler A. C., 1947: Colorimetric determination of antimony in copper-base alloys. Anal. Chem. 19, 353. — Ibrahim Nazmy Azer, 1957: Beitrag zur Kenntnis ostalpiner Fahlerze I, II. Tschermaks min. u. petrograf. Mitteilungen VI., 3, 226. — Jílek A. — Kofa J., 1951: Vážková analýza a elektroanalýza II, Praha. — Jílek A. — Nedorost M., 1953: O modifikovaném odměrném způsobu stanovení arzenu a antimonu ve směsích, bílém kovu a siřníkové rudě antimonové. Chem. zvesti 7, č. 1/2, 19. — De Jong W. F., 1930: Die Kristallstruktur von Germanit. Zeitschr. Krist. 73, 176. — Kopp O. C. — Kerr P. F., 1957: Differential thermal analysis of sulfides and arsenides. Amer. Min. 42, 445. — Körbl J. — Přibyl R., 1957: Komplexometrické titrace (chelatometrie) XXIX. Specifické stínění a stanovení rtuti. Chem. listy 51, č. 4, 667. — Král R., 1957: Geochemie rtuti. Chemie 9, č. 4, 524. — Kretschmer A., 1911: Analyse und chemische Zusammensetzung der Fahlerze. Zeitschr. Krist. 48, 484. — Kullerud G., 1953: The FeS—ZnS system a geological thermometer. Norsk Geologisk Tidsskrift 32, 61. — Kuthan M., 1941—1943: Ortuťové ložiska Slovenska I—III. Práce Štát. geol. ústavu v Bratislave 1941—1943. — Kutiřa J., 1952: Totožnost falkenhaynitu s tetraedritem. Rozpr. II. tř. České akad. 61, č. 34. — Kuzněcov V. J., 1956: Točnoje objemnoje opredelenije gammovych količestv rtuti. Žur. anal. chim. 11, č. 4, 423. — Lazarenko E. K., 1941: Serebrosoderžaščij tetraedrit iz Nagoľnoj Tarasovki v Donbasse. Dokl. AN SSSR 31, č. 5, 475. — Lazarenko E. K., 1956: O bleklych rudach. Miner. Sb. L'vovs. geolog. obščestva, č. 10, 171. — Loczka J., 1901: Chemische Analyse eines Tetraedrits Berge Botes in Ungarn. Zeitschr. Krist. 34, 84. — Machatschki F., 1928: Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben. Zeitschr. Krist. 68, 204. — Majer V., 1952: Polarografické rozborý. II. doplněné a rozšířené vyd., Praha. — Meites L., 1948: Polarographic determination of iron. Anal. Chem. 20, 895. — Milner G. W. C., 1947: Application of polarograph to metallurgical analysis: Polarographic method for the determination of zinc in copper-base alloys. Metallurgia 36,

265. — Morávek P., 1957: Chemismus a paragenese tetraedritu ze zlatonosných žil u Jilového. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny V. Sborník k osmdesátinám akademika F. Slavíka, Praha. — Několik poznámek k Eshkově metodě stanovení rtuti. Rudy, č. 11, 349, 1956. — Nikitin W. W., 1929: Parallele Verwachsungen des Fahlerzes und seine chemische Konstitution. Zeitschr. Krist. 69, 482. — Norwitz G., 1949: Electrolytic determination of copper (in brasses, bronzes, tin-base and aluminium alloys). Anal. Chem. 21, 523. — Norwitz G., 1950: Bemerkungen zur Bestimmung des Antimons in Kupfer-Legierungen. Zeitschr. anal. Chem. 131, 414. — Norwitz G., 1951: Electrolytic determination of antimony. Anal. Chem. 23, 986. — Nováček R., 1938: Několik poznámek o našich rtuťnatých rudách. Věda přírodní 19, 154. — Nováček R., 1943: Slovenské rtuťnaté tetraedrity. Zprávy Geolog. ústavu pro Čechy a Moravu 18, 107. — Pákozdy V., 1949: Chemical Examinations of the Minerals of the Tetrahedrite Group. Acta Univ. Szeged., Acta Miner., Petrogr. III, 30. — Palache Ch. — Berman H., Frondel Cl., 1946: Dana's System of Mineralogy I, New York—London. — Palacios J., 1927: Sobre la estructura cristalina de la tetraedrita. Ann. Soc. Espan. Fis. Quim 52, 246. — Pauling L. — Neuman E. W., 1934: The Crystal Structure of Binnite, $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ and the Chemical Composition of Minerals of the Tetrahedrite Group. Zeitschr. Krist. 88, 54. — Plášil Z. — Průša J., 1956: Polarografické stanovení vizmutu a olova v rudách. Rudy 4, č. 7, 215. — Pleteněv S. A., 1946: Bystroje opredelenije svinca, kadmija i cinka v rudach. Zavod. Labor. 12, 57. — Prior G. T. — Spencer L. J., 1899: The Identity of Binnite with Tennantite, and the Chemical Composition of Fahlerz. Amer. Min. 12, 184. — Prior G. T., 1908: Analyses of Seligmannite, zinciferous Tennantite (Binnite) and Fuchsite from Lengebach quarry, Binnental. Min. Mag. 15, 385. — Přibil R., 1945: Cerimetrická studie II.: Vizuální stanovení arzenu a antimonu. Chem. listy 39, 19. — Přibil R., 1953: Komplexony v chemické analýze, Praha. — Rankema K. — Sahama T. G., 1950: Geochemistry. University of Chicago Press. — Ramdohr P., 1950: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Berlin. — Rath G. von, 1855: Über ein Quecksilberhaltiges Fahlerz von Kotterbach in Oberungarn. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie 96. — Ringbom A. — Linko E., 1953: Colorimetric determination of silver in ores. Anal. Chim. Acta 9, č. 1, 80. — Zahradník L. — Rotter R., 1954: Rentgenografické metody. Chemické rozbory nerostných surovin, seš. 8. ČSAV, Praha. — Saukov A. A., 1950: Geochimija, Moskva. — Short M. N., 1931: Microscopic determination of the ore minerals. U. S. Geol. Survey Bull. 825, Washington. — Slavík F., 1951: Nerostopis a ložiská užitečných minerálů Slovenska. Matica Slovenská, Martin. — Spálenka M., 1954: Polarografické metody v metalurgii, Praha. — Strock L. W., 1936: A Classification of Crystal Structure with Defect Lattices. Zeitschr. Krist. 93. — Suchý K., 1931: Polarographic studies with the dropping mercury kathode part XX. Simultaneous estimation of copper, bismuth, lead and cadmium. Coll. Czechoslov. Chem. Com. 3, 354. — Škramovský S., 1957: O statmografické čili termogravimetrické metodě. Chemie 9, č. 2, 157. — Tomíček O., 1924: Příspěvek ke kvantitativnímu rozboru rumělky. Chem. listy, č. 8. — Tomíček O., 1954: Kvantitativní analýza. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha. — Vašák V. — Šedivec V., 1951: Užití komplexonů v kolorimetrii II: stanovení rtuti dithizonem. Chem. listy 45, 10. — Vavrinecz G., 1935: Mineralsystematologische Studien I. Allgemeines die Fahlerzgruppe. Földtani Közlöny 65, 105, Budapest. — Vital D. A., 1952: Mikrometod termičeskogo analiza. Izv. An SSSR, ser. geolog. 2, 122. — Winchell A. N., 1926: The chemical constitution of the tetrahedrite-tennantite system. Amer. Min. 11, 181. — Záborský Z., 1954: Polarografické stanovení malých množství vizmutu v mědi. Chem. listy 48, 617. — Zajděl A. N. — Prokofjev V. K. — Rajsckij S. M., 1952: Tablicy spektrálnych linij, Moskva. — Žák L., 1956: K voprosu o termičeskom izučení MnS. Miner. Sbornik Lvovskogo geol. občestva 10, 212.

Recenzoval L. Žák.

CHEMICAL AND MINERALOGICAL INVESTIGATION OF SOME MINERALS OF THE TETRAHEDRITE GROUP

Investigation of Minerals of the Tetrahedrite Group XI

(Textfigures 8—13)

The minerals of the tetrahedrite group belong to some of the most complicated sulphur compounds. The problem of the structure, chemical composition and formula has been solved by many investigators, e. g.: G. T. Prior and L. J. Spencer (1901), Kretschmer (1911), F. Machatschki (1928), L. Pauling and E. W. Neuman (1934), V. Pákozdy (1949) and at present E. K. Lazarenko (1956), J. H. Bernard (1957), Vl. Bouška (1956) and N. A. Ibrahim (1957).

In spite of the great number of quantitative analyses of minerals of the tetrahedrite group carried out in most of the tetrahedrites analysed no attempt was made to confront their microscopic, spectroscopic and roentgenographic data. For the analysis of these minerals the classical chlorine method described in detail by A. Kretschmer (1911) has been used so far. It was applied recently by N. A. Ibrahim (1957) to the analysis of the east-Alpine tetrahedrites. The principle of this method consists in the action of gaseous chlorine on the finely pulverised substance in order to separate volatile halogenides. Nonvolatile substances as well as volatile halogenides are then treated in different ways. For the separation of the individual elements the hydrogen sulphide procedure and the gravimetric determination are chiefly used.

The author, investigating two Hg tetrahedrites from Rudňany (Slovakia) and tennantite from Cinovec (West Bohemia) has applied modern analytical methods, first of all polarography and the results of the chemical investigation have been compared with the mineragraphic, spectro-analytic, roentgenographic and thermal analyses and with the determination of specific gravity. From the results of investigation the following conclusions may be drawn:

1. The modern analytical methods compared with the classical chlorine method are more advantageous on account of their selectivity, speed and simplicity. For the determination of copper it is more advantageous to use polarography (the determination in $1N NH_3 + 1N NH_4Cl$) since it is not necessary to separate the disturbing elements as in the electroanalytical determination of copper. Arsenic was determined volumetrically (with $0.05N KBrO_3$) after previously distilling it off as arsenic trichloride. In Hg tetrahedrites antimony was determined electroanalytically in a medium of sodium monosulphide, in tennantite, polarographically in a medium of hydrochloric acid (J. Doležal, P. Beran, 1956). It is of advantage to determine bismuth, lead and cadmium simultaneously in a medium of citric and hydrochloric acids after previous separation of the respective sulphides with sodium monosulphide, copper being masked with cyanide at the same time (M. Spálénka, 1954). Iron was determined polarographically in triethanolamine with sodium hydroxide. Zinc was determined polarographically in $1N NH_3 + 1N NH_4Cl$ after separating copper electroanalytically. For the determination of mercury it is useful to apply the distillation method (Eschka's method). Silver was determined in Hg tetrahedrite electroanalytically, in tennantite gravimetrically as silver chloride. Sulphur was estimated as barium sulphate.

2. The chemical composition of these minerals investigated by spectral analysis agrees with the theoretical assumption of the existence and isomorphism of elements in minerals of the tetrahedrite group (J. H. Bernard, 1957). According to other methods employed in the investigation (roentgenography, mineragraphy and determination of specific gravity) of these minerals, there is a good

* J. Hak, Institute of Mineral Raw Materials, Kutná Hora.

agreement with previously advanced opinions on the physical properties, most lattice constants and the specific gravity of minerals of this group.

3. According to the thermogravimetric analysis of these minerals it was established that at about 400 °C arsenic and mercury, and perhaps a part of sulphur and antimony are released from the crystal lattice. This is probably followed by the oxydation of sulphide sulphur and at about 675 °C the products formed are dissociated thermically, this process being terminated at about 800–850 °C.

4. According to the analytical results and calculations, the formulae of minerals investigated agree with the concept of L. Pauling and E. W. Neuman (1934) and conform to the theoretical formula of $A_{12}X_4S_{13}$, where $A = \text{Cu, Ag, Hg, Fe, Zn etc.}$ and $X = \text{As, Sb, Bi}$.

5. The minerals investigated are tetrahedrites which, according to the data in the literature contain the maximum concentrations of mercury. Tennantite investigated here is a very pure mineral of this type with a great content of zinc.

Explanations to Figs. 8–13 in text

Fig. 8. Polarographic determination of zinc in Hg tetrahedrite (no. 25). 1, 2 — sample, 3 — standard solution (1 mg Zn/100 ml sol.) Sens. 1/15.

Fig. 9. Polarographic determination of iron in tennantite. 1, 2 — standard solution (5 mg Fe/100 ml sol.), 3, 4 — sample. Sens. 1/15 and 1/20.

Fig. 10. Polarographic determination of bismuth in Hg tetrahedrite (no. 25). 1, 2 — sample, 3 — standard solution (10 mg Bi/100 ml sol.) Sens. 1/30.

Fig. 11. Qualitative polarographic record of the simultaneous determination of Bi, Cu, Pb and Cd (both curves) in the medium of citric and hydrochloric acids. The solution prepared. Sens. 1/40.

Fig. 12. Thermogravimetric curve of tennantite.

Fig. 13. Thermogravimetric curve of Hg tetrahedrite (no. 25).