

VLADIMÍR KUPČÍK, MIKULÁŠ MATHERNY, CYRIL VARČEK*

PRÍSPEVOK K PROBLÉMU ŠTRUKTÚRY
MINERÁLU „LILIANIT“

К ВОПРОСУ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА „ЛИЛИАНИТ“

(Tab. VII—VIII, anglické resumé)

Údaje literatúry o mineráli lilianite sú neúplné, takže v súčasnej dobe sa tento minerál považuje dokonca za nehodnoverný („discredited“). Preto sa autori rozhodli študovať tento problém na neznámom mineráli Pb—Bi, ktorého chemizmus je identický s chemizmom navrhovaným pre lilianit. Mineralogickú časť spracoval jeden z autorov (C. V.), kým štrukturálne kryštalografickú a chemickú časť druhí dvaja (V. K. a M. M.).

Minerály skupiny sulfosolí olova na základe chalkografického pozorovania a ďalších bežných určovacích metód, akou je aj prášková difrakčná snímka, možno identifikovať len ťažko, aj to nie vždy jednoznačne. Zo študovaného minerálu bolo k dispozícii len veľmi malé množstvo — ca 100 mg. Tento fakt vopred vylučoval možnosť takej presnej kompletnej chemickej analýzy, ktorá by dostačovala na vypočítanie chemického vzorca. Rozhodli sme sa preto postupovať takto:

1. urobiť semikvantitatívnu spektrálnu analýzu,
2. stanoviť z difrakčných snímok x lúčov priestorovú grupu a mriežkové konštanty; okrem toho pre úplnosť zhotoviť ešte i práškovú difrakčnú snímku,
3. stanoviť špecifickú váhu,
4. urobiť chemickú mikroanalýzu (iba Pb a Bi) a vypočítať chemický vzorec.

Mineralogická časť

Vzorky študovaného minerálu našiel na žile Aurélia jeden z autorov (C. V.) pri terénnych prácach r. 1955. Výskyt sa nachádza 2 km severne od stredu mesta

* Inž. V. Kupčík a inž. M. Matherny, Katedra mineralógie a kryštalografie Prírodovedeckej fakulty UK, Gottwaldovo nám. 2, Bratislava. Dr. C. Varček, Katedra nerastných surovín Prírodovedeckej fakulty UK, Jiráskova ul. 12, Bratislava.

Rožňava na vrchu Szöllömal. Tento vrch a Kalvária sú budované epizonálne metamorfovanými sedimentami karbónu (F u s a n — M á š k a — Z o u b e k 1955) a prerážajú ich viaceré rudné žily zhruba od JZ na SV. Z nich najvýznamnejšia je žila Mária a Aurélia, prebiehajúca o niečo západnejšie od prvej. Sú to žily menších rozmerov, ktoré boli otvorené už v dávnej minulosti. V posledných rokoch sa v nich konajú nové prieskumné práce, v rámci ktorých bola vymáhaná stará štôľňa na západnom svahu vrchu Szöllömal. Žilovú výplň tvorí hrubozrnný i drobnozrnný siderit a čiastočne kremeň. Zo sulfidov možno okrem hojnejšieho tetraedritu makroskopicky pozorovať zhluky a pružky arzenopyritu, chalkopyritu, gersdorfitu, v podradnom množstve ešte pyrit a celkom akcesoricky sfalerit. Z nerudných minerálov je prítomný albit a sericit. Zo starších literárnych prameňov sa o týchto žilách zmieňuje P a p p o v a (1919) práca. Minerály zo skupiny sulfosolí sa vyskytujú v tvare ihličkových zhlukov a sú veľmi zriedkavé.

1. *Paragenetické pomery žily Aurélia.* Doterajším výskumom sa zistilo toto mineralogické zloženie: siderit, kremeň — veľmi hojný, tetraedrit — hojný, arzenopyrit, chalkopyrit, pyrit, gersdorfit — menej hojný, markazit, pyrotín, sfalerit, opisovaná sulfosol Pb—Bi, albit a sericit — zriedkavý, ulmanit, kobaltín, galenit, jamesonit, turmalín, chlorit — podradný, bournonit, boulangerit?, rýdzi bizmut, emplektit?, magnetit, rutil, zirkón, grafit — akcesorický, limonit a kovelín — sekundárny.

Treba uviesť, že od ďalšieho štúdia tejto oblasti možno čakať identifikovanie ďalších minerálov, najmä zo skupiny sulfosolí. Keďže sa výskum ešte neskončil, nemožno uviesť definitívnu sukcesiu kryštalizácie jednotlivých minerálov. Zdá sa však, že je analogická so sukcesiou okolitých žíl, napr. žilou Mária (V a r č e k 1959). Sú tu vyvinuté dve typické základné periódy siderit-sulfidických ložísk Spišsko-gemerského rudohoria, t. j. monotónna, prakticky monominerálna sideritová perióda a mladšia kremeň-sulfidická perióda. Priebeh mineralizácie je vcelku tento: Žilové trhliny sa zaplnili sideritom. Po výraznom uplatnení intermineralizačnej tektoniky došlo k vylučovaniu kremeňa v dlhšom časovom intervale. Viac-menej súčasne s tým a aj neskôršie vznikali ďalšie pestré asociácie. Pri začiatku druhej periódy vzniklo okrem kremeňa aj malé množstvo albitu a turmalínu. O niečo neskôršie aj svetlá sluda a nepatrné množstvo chloritu. Tieto minerály môžu predstavovať produkt reakcií medzi hydrotermálnymi roztokmi a okolnými horninami. K nim patrí ďalej akcesorický rutil a zirkón, z ktorých najmä posledný má asi charakter reliktu hydrotermálne rozložených okolitých hornín. Toto počiatočné štádium druhej periódy predstavuje úsek hydrotermálnej mineralizácie kontaminovanej litofilnými komponentmi okolných hornín (porfyridy a kremito-sericitické bridlice). Zo sulfidov vystupujú ako najstaršie arzenopyrit, časť pyritu, potom gersdorfit; pozorujeme u nich zreteľné účinky kataklázy, ktorá sa prejavila uprostred kremeň-sulfidickej periódy. Po nej došlo opäť k hojnému vylučovaniu kremeňa a s ním pravdepodobne súčasne sulfosolí Pb—Bi a Pb—Sb.

Nie je zatiaľ jasné, či už predtým, alebo až potom došlo k vylúčeniu pyrotínu, ktorý bol v ďalšom štádiu s hojnejším vznikom sulfidov sčasti premenený na zmes markazitu a pyritu. Spolu s nimi je nahradzovaný pyrotín aj mladším karbonátom. V úplne výnimočnom prípade možno zistiť v markazit-pyritovom agregáte i nepatrné zrnká magnetitu. Markazit okrem toho vznikol asi aj ako primárny produkt kryštalizácie z roztokov. Potom došlo ku kryštalizácii chalkopyritu a tetraedritu. Pri začiatku ich kryštalizácie vzniklo malé množstvo minerálu Ni, odpovedajúce svojím charakterom ulmanitu. Ako mladšie minerály ďalej vystupujú sfalerit a galenit.

2. *Makroskopický opis študovaného minerálu.* Sulfosoľ Pb—Bi sa vyskytuje v tenkých partiách žily, kde sa prerastá s arzenopyritom a kremeňom uprostred staršieho sideritu v tvare ihličkovitých kryštálikov. Dĺžka trsov sa pohybuje medzi 3 až 10 mm, pričom hrúbka je iba niekoľko desiatok mm. Sú to hypoparalelné zrasty. Pri drvení sa uvoľňujú pozdĺžne ryhované ihličky. Minerál je mäkký, sivej farby a dosť silného lesku.

3. *Mikroskopický opis študovaného minerálu.* Z fyzikálnych a optických vlastností treba uviesť, že má študovaný minerál nízku tvrdosť a dá sa rýpať medenou ihlou. Je svetlosivej farby a v susedstve arzenopyritu má slabý zelenkastý nádych. Odráživosť je o niečo nižšia, prípadne skoro rovnaká ako pri galenite. Dvojodraz je pozorovateľný, anizotropia je silná, ale jej intenzita značne kolíše a pri priečnych rezoch je slabšia. V imerznom oleji sa odrazová mohutnosť zníži, dvojodraz a anizotropia sú veľmi výrazné. Z chemických vlastností treba uviesť, že pri leptaní s diagnostickými činidlami KOH, HgCl_2 , FeCl_3 , KCN a HCl minerál nereagoval. Mikrochemický dôkaz Bi za použitia 1:1 zried. HNO_3 :HCl, CsCl_2 a KJ bol kladný, ako aj mikrochemický dôkaz Pb. Minerál sa okrem toho v nábruse leptá aj s AgNO_3 . Pri krátkodobom pôsobení konc. HNO_3 vznikne rebrovitá dentritická leptová štruktúra.

Experimentálna časť a výsledky

K experimentálnym prácam sa použili pod binokulárnou lupou separované kryštáliky. V niektorých prípadoch, kde sa pre prerastanie nedal úplne vyčistiť preparát, je to osobitne uvedené a v diskusii sa na to prihliada.

1. *Spektrálna analýza.* Výsledky semikvantitatívnej spektrálnej analýzy sú v tab. 1 v texte konfrontované s kvalitatívnymi spektrálnymi analýzami (s poradovým zatriedením prvkov), ktoré sa robili na veľkedisperznom spektrografe A. Hilger E-492 (K u p ě o 1957). Na budenie sa použil oblúk rovnosmerného prúdu o napätí ca 80 V a intenzite 4 A. Semikvantitatívna spektrálna analýza sa urobila použitím tzv. izomelanového postupu (S e i d e l — E i c h h o f f 1956), upraveného pre dané laboratórne podmienky (M a t h e r n y 1959).

2. *Identifikácia za pomoci difrakcie x lúčov.* Práškové difrakčné snímky sa zhotovili v komôrkach Chirana o $\varnothing$ 64 mm s clonou o $\varnothing$ 0,5 mm. Snímkovalo

Tabuľka 1
Porovnanie spektrálnych analýz Pb—Bi sulfosolí
zo žily Aurélia

Materiál	Hlavné komponenty			Vedľajšie komponenty			Stopové komponenty	
	1	2	3	1	2	3	1	2
vz. č. 28 Pb—Bi sulfos.	Bi, Pb			Si, Sb	Cu	Ag, Ca, Cd? Fe, Hg, Ni, Sn, Ti	Al, Mn, Zr	Cr, Mg
vz. č. 33 Pb—Bi sulfos.	Bi, Pb			Cu, Fe, Si, Sb	As	Al, Ag, Ca, Cd?, Cr, Hg, Ti	Co, Mn, Sn, Zn, Ni	Mg, V
vz. 4,65 Pb—Bi s ar- zenopyritom a pyritom		Bi, Fe Pb	Sb, Si	Ag, As	Cu	Al, Ca, Ni	Cd, Co, Hg? Mg, Mn,	Sn Zn
Pb—Bi min. s prímесou pyritu		Fe, Pb	Bi, Sb	Si	Ag, Cu, Mg	Ca, Mn	Al, Co, In, Ti	In
Pb—Bi miner.	Bi, Pb			Fe	Cu	Zn	Cd?, Hg, Sn	Co, Ni
Semi- kvantita	< 10 %	10—1 %		1—,05 %	0,5—0,1 %	0,1—0,01 %	0,001—0,001 %	> 0,001 %

sa žiarením Co antikatódy ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,7853 \text{ kX}$) pri napätí 23 kV a intenzite 32 mA. Weisenbergove snímky, z ktorých sa stanovili mriežkové konštanty, snímkovali sa použitím žiarenia Cu antikatódy ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,5374 \text{ kX}$). Výsledky výčíslenia práškových difrakčných snímok sú v tab. 2 v texte a výsledky merania mriežkových konštánt v tab. 3 v texte.

3. *Stanovenie špecifickej váhy.* Špecifická váha sa stanovila pyknometricky. Pre nepatrné množstvo vzorky (ca 20 mg) treba uvádzať stanovenú hodnotu $\rho \approx 7,10 \text{ g/cm}^3$ iba ako približnú.

4. *Chemická mikroanalýza.* Chemickou mikroanalýzou stanovili sa iba Pb a Bi. Síra sa dopočítala ako diferencia do 100. Analýza sa robila z 20 mg navážky chelatometrickou metódou (Barcza — Körös 1959) a poskytla výsledok 49,37 % Pb a 34,88 % Bi.

Tabuľka 2

Porovnanie ekvidistantných vzdialeností d
niektorých sulfosolí

Por. č. čiar	Pb-Bi minerál		Cosalit M. No. 206 GAH. - 44		Galenobismutín M. No. 217		Kobelit M. No. 187 GAH. - 88	
	d_m v kX	I/I_0	d_{tab} v kX	I_{tab}	d_{tab} v kX	$I_{t,b}$	d_{tab} v kX	$I_{t,b}$
1							4,25	30
2							4,00	40
3			3,75	40	3,67	40	3,78	50
4	3,51	60	3,52	40	3,47	100	3,55	90
5	3,39	60	3,40	80	3,39	10	3,38	90
6	3,31	20	3,30	40				
7	3,24	60			3,25	30	3,27	70
8							3,14	40
9	3,06	20	3,06		3,03	70		
10	2,94	100	2,95	100			2,98	40
11	2,84	70					2,86	100
12	2,78	10	2,80	60	2,79	40	2,72	90
13	2,69	30			2,66	30		
14							2,60	30
15	2,41	10			2,47	70		
16	2,35	30			2,38	60	2,31	30
17	2,26	50	2,27	40	2,26	30	2,25	30
18	2,20	50			2,19	30		
19	2,14	10	2,14	60			2,13	70
20	2,07	90			2,06	70		
21	2,01	10	2,02	80	2,02	30	2,02	70
22					1,975	70		
23	1,950	20					1,94	20
24	1,901	30	1,91	40	1,905	30		
25					1,882	60		
26	1,851	50						
27	1,817	10					1,81	30
28	1,779	70	1,80	40	1,772	70		
29			1,75	40	1,729	30	1,74	40
30	1,703	20			1,699	30	1,71	20
31	1,630	10						
32	1,578	10						
33					1,510	30		
34	1,477	30						
35					1,451	60	1,46	20
36	1,432	50					1,43	20
37					1,415	60		
38	1,388	30			1,378	60	1,39	20
39	1,355	10						
40	1,322	30						

Por. č. čiarý	Pb-Bi minerál		Cosalit M. No. 206 GAH. - 44		Galenobismutín M. No. 217		Kobelit M. No. 187 GAH. - 88	
	d_m v kX	I/I_0	d_{tab} v kX	I_{tab}	d_{tab} v kX	I_{tab}	d_{tab} v kX	I_{tab}
41	1,259	10						
42	1,250	10						
43	1,226	10						
44	1,203	30						
45	1,167	10						
46	1,139	10						
47	1,102	10						
48	1,091	30						
49	1,051	10						
50	1,042	30						
51	1,005	10						
52	0,9908	40						
53	0,9702	40						
54	0,9584	60						
55	0,9406	50						

Poznámka: Difrakčné údaje o cosalite a kobelite sú z tabuliek ASTM (1944), ktoré sú zhodné s Harcourtovými (1942) a Michejevovými (1957) údajmi. Difrakčné údaje o galenobismutíne sú iba v tabuľkách Michejeva (1957), kde je zmienka o tom, že galenobismutín je identický s lilianitom.

Tabuľka 3

Porovnanie kryštalografických údajov Pb-Bi sulfosolíd

Minerál	Kobelit	Cosalit	Minerál Pb-Bi	Galenobismutín	Bončevit	Bismutín
c v kX	4,02	4,05	$4,10 \pm 0,01$	4,07	$4,10 \oplus$	3,97
a v kX	22,62	19,04	$15,84 \pm 0,03$	11,72	$11,30 \oplus$	11,13
b v kX	34,08	23,81	$19,02 \pm 0,04$	14,52	$12,50 \oplus$	11,27
b/a	0,664	0,800	$0,833 (0,800++)$	0,807	0,900	0,987
c/b	0,118	0,170	$0,210 (0,272++)$	0,280	0,325	0,352
Z	8	8	4	4	4	4
grupa	Pnmm	Pbnm	Pbnm?	Pnam	?	Pbnm
↗ mer.	6,48	6,78	7,10	7,04		6,81
šp. v.					?	
↘ počít.	6,20	6,86	6,58	7,18		

Kryštalografické konštanty kobelitu, cosalitu, galenobismutínu a bismutínu sú prevzaté z monografie Donnaya (1944), základný pomer parametrov bončevitu je z práce Kostova (1958), údaje označené znakom $\oplus$ sú dopočítané hodnoty za predpokladu, že mriežková konštanta $c = 4,1$ kX. Údaje označené znakom ++ sú staré prevzaté údaje o lilianite, pričom sa rešpektoval návrh Berryho (Palache, Berman, Frondel 1946), aby sa vzala pre výpočet iba polovičná hodnota mriežkovej konštanty c .

Z výsledkov chemickej analýzy bolo možné stanoviť pravdepodobný vzorec na $3\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, resp. $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$. Zo zmeranej špecifickej váhy, kryštalografických konštánt a najpravdepodobnejšej molekulovej váhy stanovil sa počet vzorcových jednotiek v elementárnej bunke na $Z = 4$. Tieto údaje postačili na dokonalé porovnanie meraných údajov s údajmi literatúry. Pri tomto porovnaní sa zistilo, že:

a) chemizmus vyšetrovaného minerálu, resp. jeho stanovený chemický vzorec odpovedá vzorcu udávanému pre lilianit;

b) štruktúra lilianitu a ani jeho mriežkové konštanty neboli zatiaľ určené;

c) B e r r y (1940) považuje dokonca lilianit za nehodnoverný minerál a vzorky, ktoré vyšetroval, označuje za zmes galenitu a galenobizmutínu. V svojej práci uvádza síce mriežkové konštanty pre galenobizmutín a tie nesúhlasia s údajmi vyšetrovaného Pb—Bi minerálu, ale neuvádza ani len vzdialenosti ekvidistantných rovín d vyšetrovaného lilianitu, aj keď uvádza reprodukcie práškových difrakčných snímok;

d) D a n o v mineralogický systém (1946) uvádza základný pomer parametrov pre lilianit, ale ten po naznačenej matematickej úprave skôr súhlasí s údajmi galenobizmutínu.

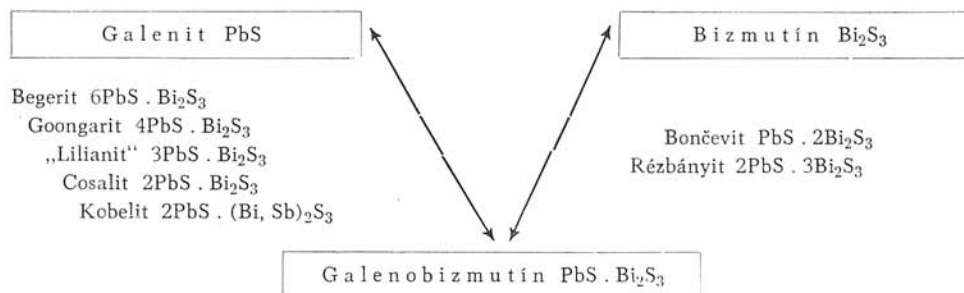
Z uvedeného možno konštatovať, že vyšetrovaný minerál je buď lilianit, alebo je to nový minerál. Pre rozhodnutie by bolo potrebné získať porovnávajúce vzorky z lokalít, odkiaľ bol lilianit prvý raz opísaný. Zatiaľ možno bezpečne tvrdiť, že vyšetrovaný minerál — sulfosol Pb—Bi — svojím chemizmom odpovedá lilianitu, ak tento existuje ako kryštalografický jedinec.

Je ešte ďalšia možnosť: vzorky, ktoré boli pôvodne kryštalografické jedince a ich chemizmus odpovedal vzorcu $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$, v dôsledku termodynamickej nestabilnosti tejto zlúčeniny sa časom rozložili, ale za takých podmienok, že transport rozkladných produktov bol znemožnený. Potom by bolo ľahko pochopiť, prečo skoro všetky vzorky vykazujú temer rovnaké chemické zloženie. No keď sa neskoršie minerograficky a kryštalografickými metódami študovali, rozložili sa na svoje stabilnejšie členy, a to galenit a galenobizmutín. V danom prípade skúmaný minerál tvoril s osou c paralelné zrasty ihličiek a monokryštál pre difrakčnú analýzu sa dal len veľmi ťažko izolovať. Skúmaný monokryštál mal rozmery $\varnothing$ 17 mikrónov a dĺžku 30 mikrónov. Weisenbergove snímky jasne dokázali, že ide nesporne o kryštalografický jedinec.

Zo zákonitosti vyhasínania, keďže bolo možné nasnímkovať iba zóny $hk0$ a hkl , nedala sa jednoznačne určiť priestorová grupa. Chýba totiž štatistika reflexov typu 001. V smere kolmom na os c vykazuje minerál plošnú symetriu Pgg , čo ho s najväčšou pravdepodobnosťou dovoľuje zadeliť do kosoštvorcovej sústavy, najpravdepodobnejšie do priestorovej grupy $Pbnm$ alebo $Pnam$. Pri tejto úvahe

treba poznamenať, že väčšina sulfidov v dôsledku najtesnejšieho usporiadania atómov sír kryštalizuje v tejto sústave, a to práve v uvedených grupách.

Tabuľka 4
Minerály radu Pb—Bi sulfosolí



Všimnime si teraz rad sulfidov od galenitu po bizmutín (tab. 4). Žiaľ, z celého radu okrem okrajových členov ani jeden nemá definitívne vyriešenú štruktúru a sama štruktúra bizmutínu sa stanovila len ako analógia štruktúry antimonitu. Galenit a begerit sú kubické, goongarit je monoklinický, ostatné, pokiaľ sa vôbec zistili nejaké kryštalografické údaje, sú kosoštvorcové. Je pozoruhodné, že mriežková konštanta c sa vo všetkých známych prípadoch rovná ca 4 kX. Galenit má štruktúru typu NaCl s oktaedrickou koordináciou atómov S okolo atómov Pb, kým bizmutín má značne nepravidelnú koordináciu siedmich atómov S, z ktorých tri sú skoro rovnako vzdialené — ca 2,50 kX od bizmutu. Tieto síry ležia v troch možných vrcholoch tetraedra, v strede ktorého je atóm bizmutu. Teda izomorfné zastupovanie Pb s Bi je celkom nepravdepodobné, nehovoriac o tom, že aj iónové polomery týchto katiónov sú značne odlišné. Tým sa teda ľahko vysvetlí, že ešte begerit je kubický, ale zvyšovanie zložky Bi_2S_3 v gongarite spôsobí už prebudovanie celej štruktúry. Nakoniec sa štruktúra u vyšších členov radu ušľahuje v kosoštvorcovej sústave. Priame riešenie štruktúry vyšetrovaného minerálu naráža na tieto ťažkosti:

a) zatiaľ nebola vyriešená štruktúra, v ktorej by sa spolu vyskytovali skupiny PbS a Bi_2S_3 ;

b) pri riešení priamymi metódami sa atómy Pb od atómov Bi budú môcť odlišiť iba na základe presne známej koordinácie atómov S, lebo olovo a bizmut majú atómové čísla líšiace sa iba o jednotku;

c) nakoniec treba ešte počítať s tým, že sa v projekciách elektrónových hustôt budú prejavovať efekty „skrátienia Fourierovho radu“, tzv. koróny, ktoré podstatne sťažia lokalizáciu atómov síry.

Štruktúra sulfosolí Pb—Bi sa rieši priamymi metódami, pretože však je ešte R-faktor 0,38, nemožno uviesť definitívny návrh štruktúry minerálu.

Záver

Záverom možno povedať, že skúmaný minerál sa viacerými metódami indentifikoval ako sulfosol s chemickým vzorcom $3\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ a je kryštalografickým jedincom. Ak by sa na porovnávacom materiáli ukázalo, že minerál lilianit revidovaný Berry (1940) je skutočne iba zmesou galenitu a galenobizmutínu, ktorého chemické zloženie je len náhodou totožné s chemickým zložením študovaného minerálu, bol by to nález nového minerálu.

Autori si vyhradzujú právo na prípadné pomenovanie, ak by sa vyslovené domnienky overili.

Podakovanie

Autori považujú za milú povinnosť poďakovať kolektívu Ústavu techn. fyziky ČSAV Praha, odd. pre výskum štruktúr, menovite dr. A. Linkovi, za láskavú ochotu a umožnenie potrebných výpočtov Fourierových máp na prístroji ústavu; ďalej dr. E. Körösovi z Ústavu anorganickej a analytickej chémie Univerzity L. Eötvösa v Budapešti a inž. M. Paldanovi z Výskumného ústavu agrochem. technol. v Bratislave za diskusiu o mikrochemickom rozbere.

LITERATÚRA — ЛИТЕРАТУРА — BIBLIOGRAPHY

ASTM, 1944: Extensive supplementary card file of x-ray diffraction Data, New York. — Barcza L. — Körös E., 1959: Determination of bismuth and divalent heavy metals in the presence of each other. *Chemist-Analyst* 48, 94—95. — Berry L. G., 1940: Studies of mineral sulpho-salts. IV. Galenobismutite and „lilianit“. *Am. Mineral.* 25, 726—733. — Donnay J. D. H. — Nowacki W. — Donnay G., 1954: Crystal data, New York. — Fusan O. — Máška M. — Zoubek V., 1955: Niektoré dnešné problémy stratigrafie Spišsko-gemerského paleozoika. *Geol. práce, Zprávy* 2. — Harcourt G. A., 1942: Tables for the identification of ore minerals by x-ray powder patterns. *Am. Mineral.* 27, 63—113. — Kostov J., 1958: Bonchevite, PbBi_4S_7 a new mineral. *Min Mag.* 31, 821—828. — Kupčo G., 1957: Súkromné zdedenie, nepublikované. — Matherny M., 1959: Symposium o s. p. d. škále. Zpráva Združenia pre výskum v spektrálnej analýze. — Michejev V. J., 1957: Rentgenometričeskij opredelitel' mineralov, Moskva. — Palache Ch. — Berman H. — Frondel C., 1946: The (Dana's) system of mineralogy. Vol. I, 404—405, New York. — Papp P., 1919: Die Eisenerz- und Kohlenvorräte des ungarischen Reiches, Budapest. — Seidel W. — Eichhoff H. J., 1956: Das Isomelanverfahren, eine Routinemethode zur spektrochemischen Übersichtsanalyse. *Coll. Spectroscop. Intern.* VI, Amsterdam, 409—419. — Varček C., 1959: Paragenetické pomery žily Mária v Rožňave. *Geol. práce* 55, 181—214.

Recenzoval J. Kantor.

CONTRIBUTION TO THE PROBLEME OF THE STRUCTURE OF MINERAL „LILIANITE“

(Pl. VII—VIII)

At the present time the mineral lilianite on the basis of the work of Berry (1940) is regarded as discredited mineral. One of the authors (C. V.) during his geological investigations (Varček 1959) has found a needle-shaped aggregate, which on the basis of macroscopical sings belongs to the group of sulphosalts of the lead. Further mineralogical investigations showed the possibility to take this mineral into the row of Pb—Bi sulphosaltes (Table 4). The authors have to disposal only cca 100 mg of the mineral which doesn't permit to make a complete chemical analysis for calculation of chemical formula and this was a reason of the following procedure of the authors (V. K. and M. M.):

1. Realisation of qualitative and semiquantitative emissions spectralanalysis after Seidel and Eichhoff (1958). The resultats are on the table 1.
2. Measurement of the unit cell edges from the Weisenberg's photographs and preparing of a powder x-ray diffraction pattern. The resultats of measurements of d -spacings are on the table 2 and of the unit cell edges on the table 3.
3. Determination of specific gravity and comparision of it with calculated value. The comparision of the last confirmed, that in elementar cell there are four molecules.
4. Realization of chemical microanalysis of lead and bismuth after Barcza and Körös (1959) and on the basis of this dates by completion to 100 % determination the content of sulphur and calculation of chemical formula. The resultats of microanalysis is as follows. 45,78 % Pb and 28,32 % Bi.

On the basis of the above mentioned resultats we can state that the chemical composition of studied Pb—Bi mineral is the same as that of formerly described for the mineral of lilianite. The structure and the unit cell edges of lilianite have not been established and also structures of other members of row Pb—Bi minerals were not well established. Up to the present the structure within the groups of PbS and Bi₂S₃ would be found has not been established. Berry (1940) mentioned only reduced photography of powder diffraction pattern of investigated by him lilianite. Further he noted, that his lilianites are not the crystallographical individuals, but they represent mixtures of galenite and galenobismuthite in relation 2 : 1. This are the reasons of the fact that we cannot compare new measurements of d -spacings with the same former dates. In Dana's mineralogical system (1946) mentioned axial ratio even after realisation of the above mentioned mathematical adjustment does not agree with dates about Pb—Bi mineral, however, they agree with the dates about galenobismuthite.

From the above mentioned statement follows, that studied Pb—Bi mineral is formerly described mineral lilianite or a new mineral. The comparative samples from typical locality of lilianite will be necessary. One has to take into consideration, that the samples were originally crystallographical individuals with chemical composition as follows: 3PbS · Bi₂S₃. This composition is not stabile from the point of thermodynamic view. However, the transportation of products of decay was made impossible. From this fact follows, that almost all samples of lilianite are of the same or almost of the same chemical composition.

* Ing. Kupčík, Ing. M. Matherný, The Chair of mineralogy of the Faculty of Natural sciences of J. A. Comenius University, Gottwaldovo nám. 2, Bratislava. — Dr. C. Varček, The Chair of Mineral raw materials of the Faculty of Natural sciences, Jiráskova ul. 12, Bratislava.

General conclusions

Many methods showed, that the studied mineral represents a sulphosalt with the chemical formula $Pb_3Bi_2S_6$ and represents a crystallographical individual. When other mineral described formerly as lilianite would be only mixture of galenite and galenobismuthite, the studied mineral would be a new mineral. The authors reserve a claim to name it.

The structure of the studied Pb—Bi mineral is studied by direct methods. However, the R-factor is not yet suitable and we cannot establish the definitive suggestion of the structure of the new mineral.

Explanations of pls. VII—VIII

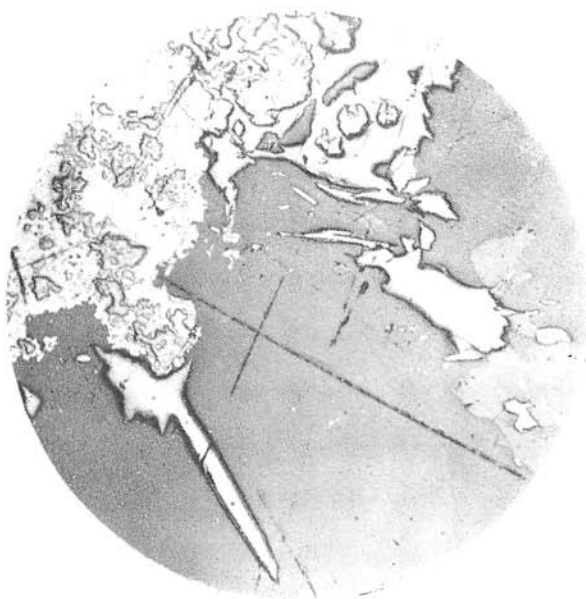
Pl. VII

Fig. 1. Microphotography of needle — shaped grains of Pb—Bi sulphosalts in quartz. We see the repulsion of aggregates of arsenopyrite (light-white-grayish with high relief) by sulphosalts. Nicols parallel. 22X. — Fig. 2. Microphotography of aggregate of sulphosalts Pb—Bi between crowds of arsenopyrite (with high relief). Nicols parallel. 69X. Microphoto Osvald.

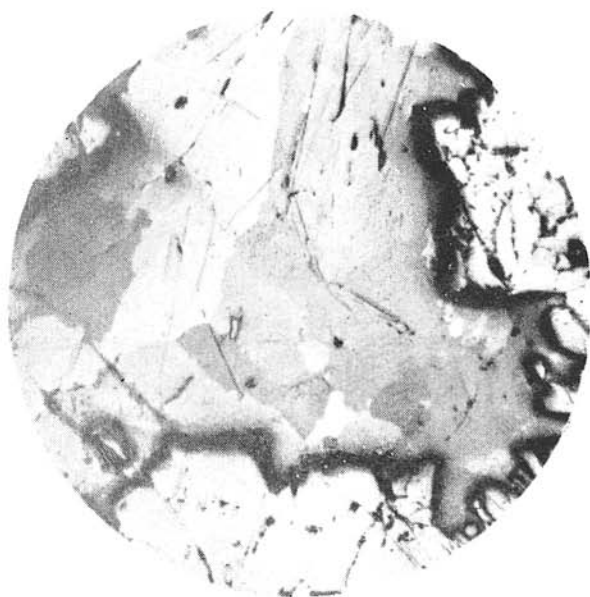
Pl. VIII

Fig. 1. Microphotography of aggregate of sulphosalts Pb—Bi between crowds of arsenopyrite (with high relief). Conspicuous anisotropy of sulphosalts Pb—Bi. Nicols crossed. X69. Microphoto Osvald.

Translated by V. Scheibnerová.



Obr. 1. Mikrofotografia ihličkovitých žíl Pb—Bi sulfosol v kremeň. Badateľné je zatlačanie agregátu arzenopyritu (svetlo bielosivý s vysokým reliéfom) sulfosolami Pb—Bi. Nikoly paralelné. Zv. 22X. — Obr. 2. Mikrofotografia agregátu sulfosolí Pb—Bi medzi zhlukmi arzenopyritu (vysoký reliéf). Nikoly paralelné. Zv. 69X. Foto O s v a l d.



Obr. 1. Mikrofotografia agregátu sulfosolí Pb—Bi medzi zhlukmi arzenopyritu (vysoký reliéf).
Výrazná anizotropia sulfosolí, Nikoly skrížené. Zv. 69X. Foto O s v a l d.