

MAREK BIELSKI
Uniwersytet Jagielloński

ODMIANY POLITYPOWE SIARCZKU CYNKU W ZŁOŻACH ŚLĄSKO-KRAKOWSKICH

UKD 549.321.13.01:548.736.324:548.734+001.4:553.446(438.28+438.31)

Do niedawna znane były tylko dwie odmiany polimorficzne siarczku cynku występujące w przyrodzie: sfaleryt — odmiana regularna i wurcyt — odmiana heksagonalna. W wyniku rozwinięcia się badań nad odmianami politypowymi SiC wysunięto przypuszczenie, że również siarczek cynku krystalizujący w układzie regularnym lub heksagonalnym może tworzyć szereg politypów. Jak podają C. Frondel i Ch. Palache (1950), na przełomie lat trzydziestych i czterdziestych N. W. Bielów i G. S. Zdanow przewidzieli nawet symetrię i wymiary względne komórki elementarnej teoretycznie możliwych poli-

typów ZnS. Wartości te nie odbiegały zbyt od wyznaczonych później parametrów poszczególnych politypów ZnS, znalezionych w przyrodzie. Struktury i parametry sieciowe dziesięciu znanych obecnie politypów ZnS podają w swojej pracy Verma i Krishna (12).

STRUKTURA ODMIAN POLITYPOWYCH ZnS

Zjawisko politypii pierwszy zdefiniował Baumhauer 1915 r. (1). Współcześnie, jak podają Verma i Krishna (12), za odmiany politypowe uważa się warianty strukturalne substancji, powstające przez

Tabela I

STRUKTURA ZNANYCH ODMIAN POLITYPOWYCH ZnS*

Polityp	Grupa przestrzenna	Parametry heksagonalnej komórki elementarnej		
		a [Å]	c [Å]	c/a
2H	P6 ₃ mc	3,81	6,24	1,64
3C**	F4mc	3,81	9,36	2,46
4H	P6 ₃ mc	3,82	12,48	3,27
6H	P6 ₃ mc	3,81	18,72	4,91
8H	P6 ₃ mc	3,82	24,96	6,53
10H	P6 ₃ mc	3,82	31,20	8,17
9R	R3m	3,82	28,08	7,35
12R	R3m	3,82	37,44	9,80
15R	R3m	3,82	46,80	12,25
21R	R3m	3,82	65,52	171,15

* Według A. B. Verma i P. Krishna (12).

** a_c = 5,4093

nałożenie się na siebie różnej ilości i w różnej kolejności identycznych, podstawowych warstw strukturalnych. W wyniku tego parametry komórki elementarnej w kierunku równoległym do poszczególnych warstw są identyczne, a politypy różnią się między sobą tylko parametrem mierzonym w kierunku prostopadłym do nakładających się warstw i będącym wielokrotnością grubości warstwy podstawowej. Różne ułożenie warstw może prowadzić do powstania kryształów o symetrii odpowiadającej różnym grupom przestrzennym.

O ile odmiany polimorficzne różnią się własnościami fizycznymi i chemicznymi, to odmiany politypowe mimo znacznych nieraz różnic morfologicznych z powodu różnych stosunków osiowych, mają takie same lub bardzo zbliżone własności fizyczne i chemiczne.

Najprostsze wyobrażenie o strukturze odmian politypowych dają modele utworzone z kul o identycznej średnicy. Najgęstsze upakowanie w jednej warstwie można zrealizować tylko w jeden sposób, co pokazano na ryc. 1a. Następną warstwę można już ułożyć na dwa sposoby: na wolnych przestrzeniach B (trójkąt wierzchołkiem do góry) lub na wolnych przestrzeniach C (trójkąt wierzchołkiem do dołu). Zależnie od ułożenia warstw A, B, C można uzyskać strukturę sieci heksagonalnej o najgęstszym upakowaniu 2H; AB(AB)... (ryc. 1b), strukturę sieci regularnej, płasko centrowanej SC; ABC(ABC)... (ryc. 1c), gdzie warstwy nakładają się wzdłuż kierunku [111] lub dowolną strukturę politypową, np. 4H; ABCD(ABCD)... (ryc. 1d). Symbole A B C podają następstwo identycznie ułożonych grup warstw i są przyjęte jako jeden ze sposobów opisywania struktur odmian politypowych, jednakże niewygodny dla wyższych politypów.

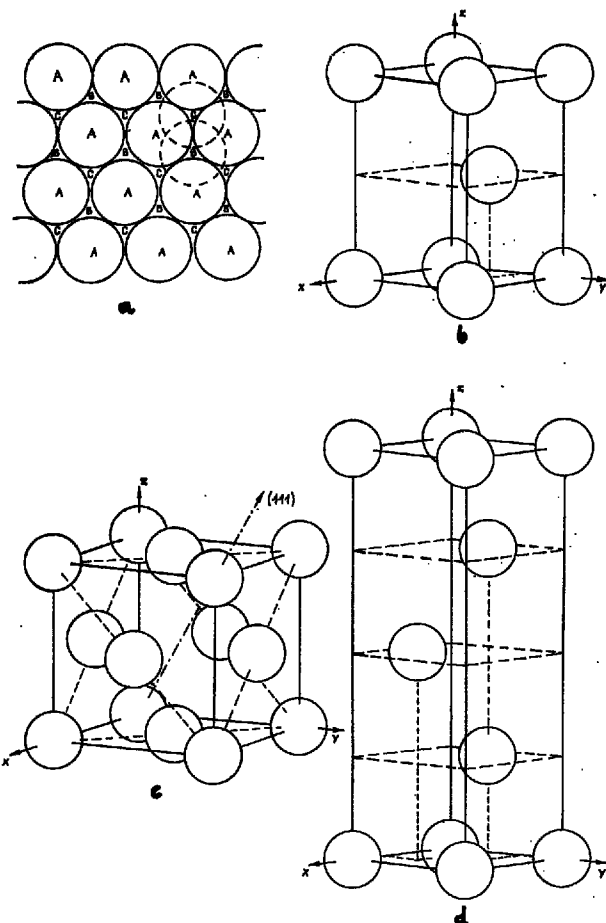
Symbole odmian politypowych wyprowadzone przez Ramsdella (9) wskazują z jakiego typu komórką elementarną ma się do czynienia:

C (cubic) — regularną,
H (hexagonal) — heksagonalną,
R (rhomboedral) — romboedryczną

oraz ile warstw wchodzi w skład komórki elementarnej, np. symbol 4H oznacza komórkę heksagonalną o czterech warstwach. Te i inne sposoby oznaczania politypów omawiają w swojej pracy Verma i Krishna (12).

WYSTĘPOWANIE ODMIAN POLITYPOWYCH ZnS W PRZYRODZIE I METODY ICH BADANIA

Odmiany politypowe ZnS zidentyfikowali po raz pierwszy Frondel i Palache w 1950 r. badając znalezione przez pracowników Muzeum Geologicznego w Pittsburgu drobne, ale doskonale wykształcone, heksagonalne kryształy w konkrekcjach syderytowych niedaleko Shelota w Pensylwanii. Pomiary goniometryczne dały wyniki zbliżone do parametrów wurcytu (2H), dopiero dokładne badania rentgenome-



Ryc. 1. Najgęstsze upakowanie kul.

a — wzajemne położenie warstw A, B, C; b — komórka elementarna typu 2H AB(AB)...; c — komórka elementarna typu 3C ABC(ABC)...; d — komórka elementarna typu 4H ABCB(ABCB)...

Fig. 1. The densest spacing of spheres.

a — mutual position of layers A, B, and C; b — elementary cell of the type 2H AB(AB)...; c — elementary cell of the type 3C ABC(ABC)...; d — elementary cell of the type 4H ABCB(ABCB)...

tryczne pokazały, że były to kryształy wurcytu o kilkakrotnie dłuższych okresach w sieci heksagonalnej. Zgodnie z nomenklaturą ramsdellovską oznaczyli je odpowiednio: 4H, 6H, 15R.

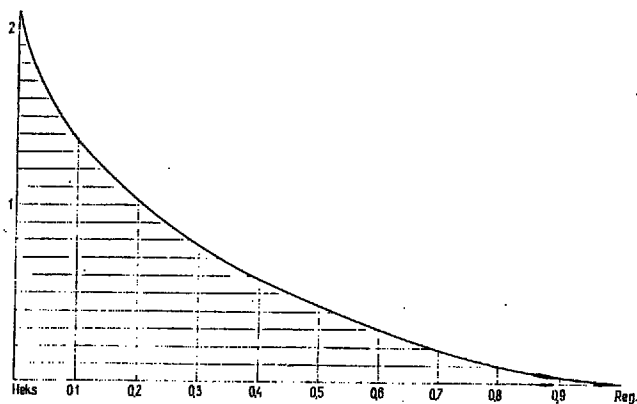
W 1959 r. Evans i Mc Knight zbadali rentgenograficznie, metodą obracanego kryształu, małe heksagonalne kryształy siarczku cynku z kopalni Zig Zag w Joplin (USA, stan Missouri). Wyniki wskazywały w większości przypadków na obecność nowego politypu 10H, a w niektórych przypadkach na nowy polityp 8H, a także znany już polityp 6H.

Hanssühl i Müller (8) omawiają w swojej pracy politypy ZnS znalezione na terenie północno-zachodniej RFN, a wśród nich 3 nowe politypy: 9R, 12R i 21R według nomenklatury ramsdellovskiej.

Bogata w badania nad polikrystalicznymi próbkami ZnS pracę opublikował Smith (11). Podaje w niej metodę oznaczania politypów w drobnokrystalicznych agregatach blendy cynkowej na podstawie charakterystycznych linii dyfraktograficznych w rentgenograficznej metodzie prozkowej. W tym celu przedstawia również tablice linii dyfraktograficznych dla politypów: 2H, 4H, 6H, 9R, 15R, 21R i 3C. Zawartość procentową płaszczyzn o heksagonalnym ułożeniu*, będącą jednym ze stosowanych w USA spo-

* W modelu kulowym płaszczyznę o ułożeniu heksagonalnym tworzy warstwa kul, sąsiadująca z dwoma jednakowymi warstwami, np. warstwa A w grupie warstw... BAB..., w odróżnieniu od płaszczyzny regularnej, np. warstwa A w grupie ...BAC...

Miejscowość, próbka	Główny polityp	Parametry komórki elementarnej					% upakowania heksagonalnego	Zawartość politypu [%]
		heksagonalnej				regularnej		
		a [Å]	c [Å]	c/n [Å]	c/a	a _c [Å]		
Bytom B-218/1	21R	3,83	65,80	3,13	17,18	5,41	4,90	17,13
Bytom B-218/2	21R	3,83	65,62	3,12	17,13	5,41	4,73	17,13
Bytom B-218/5	21R	3,82	65,90	3,14	17,23	5,41	5,01	17,13
Bytom B-219/9	9R	3,82	28,09	3,12	7,35	5,40	8,02	12,02
Bytom B-220/10	15R	3,82	46,69	3,11	12,21	5,41	5,29	13,22
Bytom BK-86-131/ /11	15R	3,82	46,84	3,12	12,25	5,41	3,24	8,10
Trzebinia T/3	3C	—	—	—	—	5,41	0,00	100,00
Przybram W/6	9R	3,83	28,19	3,13	7,36	5,42	8,04	12,05
Przybram W/6p	12R	3,83	37,65	3,14	9,83	5,42	8,61	17,20
Moresnet W/7	21R	3,82	65,83	3,13	17,22	5,41	5,12	17,90



Ryc. 2. $\frac{I [10.0 \text{ do } 10.1/3]}{I [00.1 + 10.1/3]}$ vs. upakowania heksagonalnego.

Fig. 2. $\frac{I [10.0 \text{ to } 10.1/3]}{I [00.1 + 10.1/3]}$ vs. hexagonal packing.

sobów przedstawiania politypów, Smith wyznacza na podstawie stosunku sumy intensywności linii od [10.0] do [10.1/3]** do intensywności wspólnego refleksu [00.1] i [10.1/3]. Na podstawie danych eksperymentalnych i teoretycznych wyznaczył krzywą, przedstawioną na ryc. 2. Metodą tą Smith oznaczył zawartość upakowania heksagonalnego w próbkach rud cynkowych z muzeum uniwersytetu w Toronto, pochodzących z różnych części świata. Na uwagę zasługuje fakt, że żadna z tych próbek nie jest czystym sfalerytem (3C), ani wurcytem 2H. Wyjątek stanowi siarczek cynku z Llallagua w Boliwii, którego dyfraktogram wskazuje, że jest to czysty polityp 2H.

Short i Steward (10) przedstawili w swojej pracy dokładniejszy sposób wyznaczania upakowania heksagonalnego w oparciu o stosunek intensywności refleksu [10.0] (charakterystycznego dla wszystkich politypów heksagonalnych i romboedrycznych) do intensywności wspólnego refleksu [00.n] (politypów heksagonalnych i romboedrycznych) i [111] sfalerytu.

Badania rentgenograficzne metodą proszkową nad agregatami blendy cynkowej prowadzili również m. in.: Brodin (2) dla siarczku cynku z polimetalicznych złóż koło miejscowości Kien — Szanyk (okręg Kurgenski, ZSRR), Kühn (7) dla siarczku cynku z Górnego Beneszowa (CSRS) oraz Płatonow i Polakowa (8) dla sfalerytów z różnych miejscowości Wschodniego Zabajkła (ZSRR).

W pracach tych nie pojawiła się dotychczas żadna konkretna teoria omawiająca mechanizm warunkujący powstawanie różnych politypów. Spośród ważniejszych hipotez, próbujących wyjaśnić zjawisko politypii, przedstawionych przez Verme i Krishnę (12),

** Smith posługuje się symbolem płaszczyzny {hk.l'}, gdzie: l' = l/n; n równa się liczbie warstw w komórce elementarnej danego politypu.

najbardziej prawdopodobna wydaje się teoria dyslokacyjna Franka (4). Teoria ta rozpatruje naprężenia powstające w momencie tworzenia się kryształu. Nie-równomierne rozłożenie domieszek innych pierwiastków powoduje powstanie naprężeń i dyslokacji. Dyslokacje śrubowe, o wektorze Burgersa równym całkowitej wielokrotności podstawowego okresu elementarnej komórki heksagonalnej, powodują powstawanie na powierzchni kryształu zarodkowego „stopnia”, od którego począwszy następuje wzrost spiralny kryształu wzdłuż osi dyslokacji, o periodzie równym wektorowi Burgersa. Teorię tę potwierdzają obserwowane pod mikroskopem spirale wzrostu kryształu. Nie stwierdzono jednak do dzisiaj żadnej prostej zależności pomiędzy politypami a składem siarczku cynku.

ODMIANY POLITYPOWE ZnS W ŚLĄSKO-KRAKOWSKICH ZŁOŻACH CYNKOWO-OŁOWIOWYCH

Celem badań blendy cynkowej ze złóż śląsko-kra-kowskich było ustalenie odmian politypowych ZnS, występujących w tych złożach. Badania te traktowano jako wstępne rozpoznanie, gdyż przeprowadzone były na niewielkiej ilości próbek. Ponieważ w złożach śląsko-kra-kowskich siarczek cynku występuje w postaci zbitych, skorupowych agregatów blendy cynkowej, badania przeprowadzono metodą proszkową zaproponowaną przez Smitha (11). Badania te wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim DRON-1.

Strukturę politypu, występującego w danej próbce, określano na podstawie położenia i wielkości linii dyfraktogramu za pomocą tablicy linii charakterystycznych dla poszczególnych politypów. Tablicę tę przygotowano według tablic opracowanych przez Smitha (11) i Kühna (7). Stopień upakowania heksagonalnego siarczku cynku oraz zawartość w nim danego politypu obliczono metodą podaną przez Shorta i Stewarda (10).

W badanych próbkach zidentyfikowano 3 politypy wurcytu: 9R, 15R i 21R, występujące przy przeważającej ilości sfalerytu 3C. Prawdopodobnie politypy te nie są jedynymi występującymi w złożach śląsko-kra-kowskich. Wśród zarejestrowanych linii były również takie, których nie można było przyporządkować głównym wyróżnionym politypom w próbkach, a które można by przypisać politypom 2H i 8H. Na dyfraktogramach były też linie, których nie można było przyporządkować do żadnego politypu, a mogą one należeć do jeszcze innych politypów nie ujętych w tablicy Smitha. Zauważono także, że obok głównego politypu, którego kilka linii na dyfraktogramie jednoznacznie określało polityp, pojawiały się linie od innych politypów oznaczonych w innych próbkach. Wskazuje to na fakt, że nawet na niewielkich przestrzeniach w agregacie skorupowej blendy cynkowej mogą współwystępować różne politypy wurcytu. W siarczku cynku, z Przybramu i Moresnet (Belgia), badanym w celach porównawczych, zidentyfikowano politypy wurcytu: 9R, 12R i 21R. Wyniki badań przedstawiono w tab. II.

ANALIZA SPEKTROGRAFIKAZNA SIARCZKU CYNKU

Miejscowość, próbka	Zawartość pierwiastka w ppm													
	Ag	As	Cd	Cu	Ga	Ge	In	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Tl
Bytom B-218/1	50	5000	>1%	100	śl	500	5	100	50	50	>1%	—	śl	500
Bytom B-218/2	10	5000	>1%	100	—	500	śl	50	50	50	>1%	—	—	100
Bytom B-218/5	50	5000	>1%	100	5	500	5	50	50	50	>1%	—	—	500
Bytom B-219/9	5	~1%	1000	100	—	500	5	500	50	10	>1%	—	—	500
Bytom B-220/10	50	~1%	~1%	100	—	500	śl	100	50	10	>1%	—	—	1000
Bytom BK-86-131/11	5	~1%	~1%	100	—	500	5	100	50	50	>1%	śl	—	1000
Trzebinia T/3	10	śl	>1%	100	—	śl	—	1000	10	50	>1%	—	—	10
Przybram W/6	500	—	>1%	100	śl	50	5	100	10	10	1000	1000	1000	śl
Przybram W/6p	500	—	>1%	100	śl	50	5	100	10	10	1000	1000	1000	śl
Moresnet W/7	100	5000	1000	50	—	1000	5	1000	50	10	>1%	—	50	100

Do badań blendy skorupowej nie można było zastosować techniki obracanego kryształu. Małe rozmiary osobników, tworzących blendę, uniemożliwiły wypreparowanie monokryształów. W złożach nie napotkano dotychczas monokryształów wurcytu przydatnych do zdjęć rentgenowskich metodą obracanego kryształu. Dokładniejsze dane, dotyczące odmian politypowych siarczku cynku występujących w złożach śląsko-krakowskich, można będzie uzyskać w chwili znalezienia monokryształów wurcytu.

Skład chemiczny wszystkich próbek siarczku cynku oznaczono metodą spektrograficzną. Nie zauważono żadnych istotnych różnic w składzie, wskazujących na korelację pomiędzy składem chemicznym a politypem. Istnieją jednak znaczne różnice w składzie między odmianami polimorficznymi siarczku cynku: regularną i heksagonalnymi, w których stwierdzono wymienione politypy (tab. III). Regularna odmiana siarczku cynku nie zawiera znaczniejszych ilości arsenu, germanu i talu, w przeciwieństwie do odmian zawierających ułożenie heksagonalne.

LITERATURA

1. Baumhauer H. — Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie. Z. Krist. 1915, nr 55.
2. Brodin B. W. — Wiurciti iz miestorożdienija Kien — Szanyk. Trud. Min. Muz. 1961, nr 11.

SUMMARY

Methods of studies of polycrystalline samples of zinc blende and current terminology of polytype varieties of zinc sulfides are discussed. Recent developments in studies on the occurrence of zinc sulfide polytypes in the nature are discussed. The studies on polytypes of zinc sulfides from zinc blende from Silesian-Cracow deposits, carried out by the present author, have shown the presence of both sphalerite 3C and wurcrite polytypes 9R, 15R and 21R.

3. Evans H. T. Jr., Mc Knight E. T. — New wurtzite polytypes from Joplin, Missouri. Am. Min. 1959, no. 44.
4. Frank F. C. — The Growth of Carborundum Dislocations and Polytypism. Phil. Mag. 1951, no. 42.
5. Frondel C., Palache Ch — Three New Polymorphs of Zinc Sulfide. Am. Min. 1950, no. 35.
6. Hanssühl S., Müller G. — Neue Zns Polytypen (9R, 12R und 21R) in mesozoischen Sedimenten NW-Deutschlands. Beit. Min. Petr. 1963, nr 9.
7. Kühn P. — Die Polytypie des Zinksulfides am Beispiele der Zinkerze von Horni Benšov. Sb. ved. pr. VSB Ostrave R. horn. — geol. 1969, nr 15.
8. Piatonow A. N., Polakowa O. P. — O politipii sfaleritow Wostocznego Zabajkala. Sb. Now. dan. po Mag. Min. Rud. raj. Wost. ZSRR. Moskwa, 1971, nr 112.
9. Ramsdell L. S. — Studies on Silicon Carbide. Am. Min. 1947, no. 32.
10. Short M. A., Steward E. C. — Measurement of disorder in zinc and cadmium sulphides. Ibidem 1959, no. 44.
11. Smith F. G. — Structure of Zinc Sulphide Minerals. Ibidem, 1955, no. 40.
12. Verma A. R., Krishna P. — Polymorphism and Polytypism in Crystals. New York, 1966.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются методы анализов поликристаллических образцов сфалерита и номенклатура политипных модификаций этого минерала. Производится обзор исследований модификаций цинковой обманки, встречающихся в природном виде. Исследования автора показали, что в скорлуповатой цинковой обманке Силезско-Краковских месторождений, кроме сфалерита 3C присутствуют поли типы вурцитита 9R, 15R и 21R.