

**O OSNIM ELEMENTIMA KOVELINA, O DIMORFINU I O  
TRIMORFIJI  $ZrSiO_4$ - TVARI**

1) Teškoće pri određivanju osnih elemenata kovelina nijesu bile neznatne radi toga, što je vrlo teško bilo naći za to potrebne dobro razvijene kristale. BREITHAUPT (lit. 1) je 1844. godine na kristalima iz Leoganga u Salzburgu odredio, da su oni heksagonski. Prva je mjerenja deset godina kasnije izveo na kristalima iz toga nalazišta G. A. KENNGOTT (Sitzungsberichte der k. k. Akad. der Wissenschaften 12, Wien 1854, 22). Ta se mjerenja jako razlikuju od kasnijih mjerenja, koja je na kristalima iz tog nalazišta obavio L. BUCHRUCKER (lit. 2, str. 135 — 136). Dok naime prema KENNGOTTU imamo za kut

$$(1011) : (0001) = 77^\circ 42'$$

dotle je BUCHRUCKER za taj kut mjerenjem dobio  $79^\circ 18'$ . Malobrojna i nesigurna dotadašnja mjerenja potakla su S. STEVANOVIĆA (lit. 3), da na lijepom materijalu iz Bora provede nova mjerenja. On ih je izveo na preko 100 kristala i kristalnih odlomaka. On se također tuži, da su izmjerene vrijednosti kolebale tako nepravilno, da su se jedva mogle isporučivati. Uz to on naglašuje i svako pomanjkanje paralelizma u ploham, koje bi morale međusobno korespondirati, a to »upućuje na to, da tu imamo posla sa sraslacima. Na debljim kristalima mogu se sraslaci prepoznati po malenim prelomima bazalnih bridova« (lit. 3, str. 350). Sraslački zakon zbog zamršenosti sraslačkih tvorevina nije uspio razriješiti (lit. 3, str. 352). Na temelju opažanja na najboljim, svuda naokolo razvitim kristalima smatra STEVANOVIĆ (lit. 3, str. 350), da je kovelin monoklinski sa osnim elementima

$$a : b : c = 0,5746 : 1 : 0,6168$$

$$\beta = 90^\circ 46'$$

Uzmemo li međutim u ruke bilo koje novije djelo, naći ćemo uvijek, da se kovelin spominje kao heksagonski mineral. U najnovijem, sedmom izdanju Daninog djela: The System of Mineralogy (lit. 4) na str. 250 nalazi se i posebno upozorenje, da se monoklinska, možda čak i triklinska interpretacija kovelina nije mogla održati nakon provedenih daljnjih kristalografskih i strukturnih istraživanja. Od kristalografskih istraživanja spomenut ću ADAM-ova istraživanja izvedena na kovelinu iz nalazišta nedaleko od grada Alghero na Sardiniji (lit. 5). Kao što je već spomenuto, STEVANOVIĆ svodi znatna odstupanja u mjerenim kutovima na



sraslace kovelina. ADAM međutim ističe, kako STEVANOVIĆ uzimlje, da su dvije piramidalne plohe, koje se javljaju u važnim zonama sa približno jednakim polarnim distancijama (na pr. njegove plohe p i l sa srednjim polarnim distancama od  $50^{\circ} 40'$  i  $50^{\circ} 58'$ ) raznovrsne, premda su kolebanja u njegovim opažanim vrijednostima dva do tri puta veća od razlika u tim srednjim vrijednostima. I ADAM je na svojim kristalima u većem broju mjerenja — on je izmjerio 115 istovrsnih zona na 77 kristala odabranih iz 23 primjerka kovelina — opažao istu pojavu. Polazeći međutim sa pretpostavke heksagonskoga sistema odredio je ADAM srednju pogrešku aritmetičke sredine za sva svoja najbolja opažanja. Ta se pogreška pokazala vrlo malenom. Obzirom na sama mjerenja nije dakle bilo nikakvoga razloga, da se za kovelin mjesto heksagonskoga sistema uzme monoklinski (lit. 5, str. 11). Što se tiče kolebanja u položaju ploha, za to se mogu pretpostaviti dva uzroka: ili se radi o nepravilnostima pri rastu kristala ili o sraslacima. Budući da se — kaže ADAM (lit. 5, str. 50) — kolebanja najjače očituju kod podređenih ploha, dok se glavne plohe ponavljaju bez kolebanja, mora se zaključiti, da se radi o nepravilnostima pri rastu.

Obzirom na spomenuto mora se otkloniti mišljenje, koje u jednom svom nedavnom članku (lit. 6) iznosi Vasilije SIMIĆ veleći, da je STEVANOVIĆ za kovelin »utvrdio međutim, da sigurno ne kristališe heksagonalno, već monoklinično, a možda i triklinično« (lit. 6, str. 409).

Neka bude napomenuto i to, da se u najnovijim djelima nigdje ne spominju sraslaci kovelina (isporedi na pr. lit. 4, str. 249). U netom citiranom djelu spominju se sraslaci inače u posebnom razdjelu pri opisivanju pojedinih minerala. Refleksnomikroskopskim putem, o čemu se u vrijeme STEVANOVIĆ-evih istraživanja kovelina nije moglo ni slutiti, lako bi se danas, ako ne drugačije, a ono bar kvalitativno u nabruscima moglo utvrditi sraslace. RAMDOHR, koji je uz koveline iz brojnih nalazišta po svijetu rudnomikroskopski ispitivao i kovelin iz Bora (lit. 7, str. 525), posebno spominje pri fiziografiji kovelina to, da sraslaci nijesu primjećeni veleći: »Zwillingsbildung ist nicht beobachtet« (lit. 7, str. 523).

Određivanja strukture kovelina bila su dosta teška. OFTEDALOVA istraživanja (lit. 8; vidi i lit. 9, str. 77) pokazala su, da se radi o izrazitoj slojastoj strukturi heksagonskoga sistema, kako se to kod kovelina mora očekivati zbog vrlo dobre kalavosti smjerom osnovnog pinakoida. — Rezultate OFTEDAL-ovih istraživanja potvrdio je nedavno BERRY (lit. 10).

2) Druga stvar, na koju bismo se u vezi sa spomenutim člankom V. SIMIĆ-a (lit. 6) mogli kratko osvrnuti, jest pitanje, da li bi se danas moglo odlučno ustvrditi, da dimorfin ne postoji. U tom pogledu uputio bih možda najbolje na 14. izdanje KLOCKMANN-ovog udžbenika za mineralogiju (lit. 11, str. 380) ili možda još bolje na već spomenutu Daninu knjigu (lit. 4, str. 197 — 198). U ovom posljednjem djelu spominje se i originalna literatura, koja se odnosi na dimorfin.

3) Pristupimo konačno tomu, da se razmotri pitanje navodne trimorfije materije  $ZrSiO_4$ , koju SIMIĆ spominje u svom članku (lit. 6, str. 408) povodeći se za S. STEVANOVIĆ-om. Danas se može to pitanje razmatrati



sa sasma drugačijega stanovišta, nego što je to bilo moguće u vrijeme, kada je S. STEVANOVIĆ objavio svoj prvi rad o cirkonima. Poznavanje strukture cirkona,  $ZrSiO_4$  s jedne strane i trimornih modifikacija titanskog dioksida, to jest rutila, anatasa i brukita s druge strane nužno nas dovodi do zaključka, da u kristalokemijskom pogledu između cirkona i rijedne od tri polimorfne modifikacije  $TiO_2$  nema izotipije, ma da između cirkona i rutila obzirom na njihove kutove postoji velika sličnost. Već je to dovoljan razlog, da se između  $TiO_2$  i  $ZrSiO_4$  ne povlače nikakvi zaključci o analogiji trimorfizma za  $ZrSiO_4$ . U vrijeme međutim, kad je Stevanović vršio svoja istraživanja na cirkonima (lit. 12), nije se o tim strukturnim odnosima još ništa znalo. Prenesemo li se u to vrijeme, kad se znalo, da cirkoni pokazuju velika kolebanja u gustoći (3,8 — 4,8) i da se u optičkim svojstvima također očituju velike razlike, tad će nam izgledati lako shvatljivim, da je Stevanović podijelio cirkone u tri kategorije a, b i c. U kategoriju c spadaju optički dvoosni cirkoni gustoće 4,3 koji žarenjem prelaze u normalni cirkon b sa gustoćom oko 4,7. Sasma različito se ponaša prema njemu mineral sa gustoćom 4,0 (kategorija a), »a ta pojava daje naslućivati, da je u njemu mjesto cirkonija sadržan neki drugi, cirkoniju vrlo bliz element« (lit. 12, str. 252). Dvije godine kasnije ponavlja tu misao SPENCER (lit. 13).

U čemu je sastojalo neobično ponašanje kategorije a? Indeksi loma su mnogo niži nego kod kategorije b, a dvolom (optički jednoosan pozitivan) je izrazito slab. Gustoća se nakon grijanja još nešto smanji. Dok kategorija c grijanjem prelazi u kategoriju b, dotle se kod kategorije a takav prelaz po STEVANOVIĆ-u (lit. 12, str. 248) ne opaža. Hipotezu nekog drugoga, cirkoniju vrlo blizog elementa postavlja STEVANOVIĆ, ma da se prema kemijskoj analizi izvršenoj u laboratoriju profesora kemije na Münchenskoj politehnici MUTHMANN-a pokazalo, da kemijski sastav cirkona kategorije a točno odgovara kemijskom sastavu normalnog cirkona sa visokom gustoćom (lit. 12, str. 247). Kad je kasnije na temelju EPPLER-ovih (lit. 14), SIMON-ovih (lit. 15) i GAUSE-ovih (lit. 16) ispitivanja, koja su se prvenstveno odnosila na optička svojstva cirkona, ali je u njima bilo i kemijskih analiza, isprva izgledalo, kao da ona potvrđuju STEVANOVIĆ-evu razdiobu u tri kategorije i kad se na temelju kemijskih analiza hipoteza o cirkoniju vrlo blizom elementu pokazala kao nepotrebna, tad od te razdiobe do zaključka o trimorfizmu supstancije  $ZrSiO_4$  nije više trebalo učiniti veliki korak. STEVANOVIĆ ga je izvršio 1940. godine (lit. 17). Izvršio ga je u vrijeme, kad se na temelju opsežnih, dugotrajnih i raznolikih ispitivanja obavljenih na obilnom mineralnom materijalu utvrdilo, da o polimorfiji  $ZrSiO_4$  ne može biti govora. Dok na pr. K. CHUDOBA još 1935. godine (lit. 18, str. 362) čvrsto podržava STEVANOVIĆ-evu razdiobu cirkona u tri kategorije, ističe on zajedno sa v. STACKELBERG-om godinu dana kasnije (lit. 19, str. 243), da b-, c- i a-cirkoni, kako je to utvrđeno rentgenografskim istraživanjima, nisu različite modifikacije, nego da svi oni imaju istu rešetku, koja je u specifički lakim cirkonima poremećena i to u tom smislu, da interferencije rentgenskih zraka uz opadanje gustoće cirkona postaju sve nejasnije i slabije, a konstante rešetke se povećavaju, ali najviše za kojih 1,4% tako, da bi se tim prema njima (lit. 19, str. 246) moglo objasniti sniženje gustoće cirkona samo do nekih 4,5. Radi



toga oni pretpostavljaju, da bi a-cirkoni mogli sadržavati još i velike količine lakše amorfne supstancije.

Iste godine (1936) izlazi na ruskom jeziku radnja E. KOSTYLEVE (lit. 20), kojom je konačno razjašnjena i priroda specifički najlakših cirkona. U toj radnji iznosi ona rezultate svojih istraživanja, koja su obuhvatala određivanje gustoće, optička ispitivanja, određivanja sadržaja vode, spektralnu analizu, djelomičnu kemijsku analizu i DEBYE-SCHERRER-HULL lograme. Najvažniji rezultat njene rentgenske analize sastoji se tom, da nežareni cirkoni najmanje gustoće ne daju nikakvih linija u rentgenskoj slici. Kristali, kod kojih se žarenjem gustoća smanjila (a to je prema STEVANOVIĆ-u karakteristično za kategoriju a-cirkona), pokazuju međutim nakon žarenja oštar dijagram, u kojem se očituju uglavnom linije kubičnoga  $ZrO_2$  i 3—4 linije  $\beta$ -kremena. Uz to su se javljale i neke od najjačih cirkonovih linija. Za specifički najlakše cirkone, na pr. za dva od njih, kojima je prije žarenja u Pt-lončiću gustoća iznosila 3,967 i 4,02, a nakon žarenja se smanjila na 3,947 odnosno 3,960, slijedi iz svega toga, da je u njima došlo do gotovo potpunog metamiktinoga raspadanja cirkona u njegove sastojke  $ZrO_2$  i  $SiO_2$ . Takvim bi se raspadanjem uz potpuno razorenje kristalne rešetke cirkona dalo razjasniti sniženje gustoće čak do 3,7. KOSTYLEVA za to zaključuje, da su STEVANOVIĆ-eve kategorije a- i c-cirkona samo kristali cirkona, koji su u različitoj mjeri metamiktno raspadnuti. Povećava li se pri žarenju cirkona gustoća, tad se kristalna rešetka regenerirala. Snizuje li se naprotiv pri tom gustoća, tada su se iskristalizirali sastojci  $ZrO_2$  i  $SiO_2$ . Za metamiktno potpuno raspadnute cirkone predložila je ona naziv cirkonoid. Oni dolaze osim na Ceylonu i na Madagaskaru te u Marjinskoj tajgi. Kasnije (1946. god.) je KOSTYLEVA u vezi s tim problemom objavila još jednu radnju (lit. 21) nadopunjujući svoje prijašnje rezultate.

Godinu dana, nakon što je izašla prva radnja E. E. KOSTYLEVE, iznose slične rezultate i M. v. STACKELBERG i K. CHUDOBA (lit. 22), koji je pri tom i citiraju. Iz njihovih pokusa sa zagrijavanjem (lit. 22, str. 255) izlazi, da se gustoća prirodnih cirkona pri tom povećava to lakše, što je ona viša i bila; drugim rječima što se neki cirkon bolje približava strukturno neporemećenim cirkonima visoke gustoće. Nakon svega spomenutoga to je jasno samo po sebi. Proces regeneriranja ići će to lakše, što je i poremtnja izazvana metamiktinim raspadanjem bila slabija.

Dvije godine iza njene prve radnje izašla je WEIGELOVA radnja o cirkonu (lit. 23). Važnost te radnje je u tom, što se izotropiziranje cirkona svodi odlučno na sadržaj radioaktivnih supstancija u njemu. Mladi cirkoni od Mogoka u Burmi ne pokazuju izotropizaciju ni kraj svoje jake radiaktivnosti. Na taj način ova istraživanja nužno dovode na MÜGGE-ove misli izrečene još 1922. godine (lit. 24, str. 758). Prema njemu su velika kolebanja u gustoći, dvolomu i sadržaju vode u cirkonima barem djelomično u vezi sa radiaktivnim izbijanjem i to sa djelovanjem  $\alpha$ -čestica. CHUDOBA i v. STACKELBERG nijesu se mogli odlučiti za to još ni 1936. godine (lit. 19, str. 245). Pretpostavi li se, da metamiktno stanje i s tim povezanu izotropizaciju cirkona, kao i sve ostale pojave karakteristične za metamiktno stanje, izazivlju  $\alpha$ -čestice, tad je lako objasniti, da u mladim cirkonima od Mogoka nemamo izotropizaciju



usprkos njihove razmjerno jake radioaktivnosti. U razmjerno kratkom vremenu od njihova postanka nije naime bilo još dosta udaraca tih snažnih projektila, koji bi razorili rešetku tih cirkona. Broj udaraca ovisi ne samo o količini radioaktivnih tvari u cirkonu, nego i o vremenu, kroz koje se vršilo radioaktivno izbijanje. Vrlo stari cirkoni mogu i uz manji sadržaj radioaktivnih tvari biti dalekosežno izotropizirani.

Metamiktno stanje može se izazvati i umjetno tako, da se minerali izlože djelovanju  $\alpha$ -čestica iz jakih radioaktivnih izvora. Prvi pokus u tom smislu izveli su na cirkonu 1940. godine v. STACKELBERG i ROTTENBACH (lit. 25; vidi i lit. 26, str. 154).

## LITERATURA

1. BREITHAUPT J. F. A.: Zwei neue Kupfererze. — Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie 61 (1844) 674.
2. BUCHRUCKER L.: Die Mineralien der Erzlagerstätten von Leogang im Salzburg. — Zs. Krystallogr. 19 (1891) 113—166.
3. STEVANOVIĆ S.: Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien. — Zs. Krystallogr. 44 (1908) 349—354.
4. DANA J. D. and DANA E. S.: The System of Mineralogy. Seventh ed. Entirely rewritten and greatly enlarged by Ch. Palache, H. Berman and Cl. Frondel. Vol. I. New York-London 1952.
5. ADAM J. W. H.: Covellin von Alghero in Sardinien. — Beiträge zur Krystallographie und Mineralogie, Band III (Heidelberg 1926—1934) 1—60.
6. SIMIĆ V.: Dr. Svetolik Stevanović. — Vesnik zavoda za geološka i geofizička istraživanja NR Srbije, knjiga XI za 1954. godinu (Beograd 1956) 405—410.
7. RAMDOHR P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Zweite Auflage. Berlin 1955.
8. OFTEDAL I.: Die Kristallstruktur des Covellins (CuS). — Zs. Kristallogr. 83 (1932) 9—25.
9. BRAGG W. L.: Atomic structure of Minerals. Ithaca-New York 1937.
10. BERRY L. G.: The crystal structure of covellite, CuS and clockmannite, CuSe. — American Mineralogist 39 (1954) 504—509.
11. RAMDOHR P.: Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. Vierzehnte umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1954.
12. STEVANOVIĆ S.: Beiträge zur Kenntniss der Mineralien der Zirkongruppe. — Zs. Krystallogr. 37 (1903) 247—254.
13. SPENCER L. J.: Irregularly developed crystals of Zircon (*sp. gr.* 4,0) from Ceylon. — Min. Mag. 14 (1904) 43—48.
14. EPPLER W. E.: Ueber das optische Verhalten, die Dichte und Zustandsänderungen des Zirkons. — Neues Jahrb. Min., Geol. u. Paläontol., Beilage-Band 55, Abt. A (1927) 401—487.
15. SIMON W. G.: Absorption, Dispersion und Farbänderung des Zircons. — Neues Jahrb. Min., Geol. u. Paläontol., Beilage-Band 61, Abt. A (1930) 165—226.
16. GAUSE H.: Optisches und thermo-optisches Verhalten der Zirkone im Dichteberich von  $d_{16/4/v} = 3,996$  bis  $d_{30/4/v} = 4,696$ . Dissertation. Hamburg 1936.
17. STEVANOVIĆ S.: O cirkonima ( $ZrSiO_4$ ) posle novijih proučavanja. — Glasnik jugoslovenskog profesorskog društva, knjiga XX (Beograd 1940) 668—675.
18. CHUDOBA K.: Die Licht- und Doppelbrechung der  $\alpha$ -Zirkone. — Zentralblatt für Min., Geol., Paläontol., Jahrgang 1935, Abt. A (1935) 362—367.
19. CHUDOBA K.-STACKELBERG v. M.: Dichte und Struktur des Zirkons. Zs. Kristallogr. 95 (1936) 230—246.



20. KOSTYLEVA E. E.: On the cause of specific weight divergences of zircons. — Transactions of the Lomonosov Inst. of the Academy of Sciences of the USSR 7 (Leningrad 1936) 207—223. — Citirano prema Neues Jahrb. für Min., Geol., Paläontol.; Referate I, Jahrgang 1938 (1938) 173 odnoso prema Zs. Kristallogr. 98 (1938) 202—203.
21. KOSTYLEVA E. E.: O metamiktnom raspade mineralov gruppy cirkona. — Voprosy mineralogii, geohimii i petrografii, (Moskva-Leningrad 1946) 27—35.
22. STACKELBERG v. M. und CHUDOBA K.: Dichte und Struktur des Zircons II. — Zs. Kristallogr. 97 (1937) 252—262.
23. WEIGEL O.: Zircon von Mogok und Ceylon. — Univ.-Verlag R. Noske, Leipzig 1938.
24. MÜGGE O.: Über isotrop gewordene Kristalle. — Centralblatt für Min., Geol., Paläontol., Jahrgang 1922 (1922) 721—739 und 753—765.
25. STACKELBERG M. V. — ROTTENBACH E.: Dichte und Struktur des Zircons. IV. Die Ursache der Isotropisierung des Zircons — Zs. Kristallogr. 102 (1940) 207—208.
26. PABST A.: The metamict state. — American Mineralogist 37 (1952) 137—157.

LJUDEVIT BARIĆ:

ÜBER DIE ACHSENELEMENTE DES COVELLINS, ÜBER DEN DIMORPHIN UND ÜBER DEN TRIMORPHISMUS DER  $ZrSiO_4$ -SUBSTANZ

Zusammenfassung

Es wird kritisch die Stellung zu einigen in Lit. 6 erwähnten Behauptungen, welche mit dem heutigen Stande der Wissenschaft unvereinbar sind, genommen.

1) In Lit. 6, Seite 409 sagt SIMIĆ, dass vor der Arbeit von S. STEVANOVIĆ (Lit. 3) über den Covellin dieses Mineral für hexagonal gehalten wurde. Stevanović stellte aber fest, dass »er bestimmt nicht hexagonal, sondern monoklin, vielleicht auch triklin kristallisiert«.

Obwohl sich die Messungen des Covellins nur mit erheblichen Schwierigkeiten durchführen konnten, so ist es heute nach den Untersuchungen von Adam (Lit. 5) eindeutig erklärt, dass Covellin hexagonal ist. Die grossen Schwankungen in Messungen wollte Stevanović durch die komplizierten Zwillingbildungen, deren Gesetz er nicht lösen konnte (Licht. 3, S. 352), erklären. Die Zwillinge sind im übrigen bisher am Covellin nicht festgestellt worden, erzmikroskopisch in den Anschliffen auch nicht. Dies wird von P. RAMDOHR besonders betont: »Zwillingbildung ist nicht beobachtet« (Lit. 7, S. 523).

Die Struktur des Covellins hat sich ebenfalls als hexagonal erwiesen (Lit. 8 und 10).

2) Vor einem halben Jahrhundert hat sich S. Stevanović anlässlich seiner Untersuchungen des Auripigments im Sinne der Nichtexistenz des Dimorphins geäußert. Es ist fraglich, ob man das auch heute sagen darf, wie das SIMIĆ wiederholt. Siehe darüber z. B. Lit. 11, S. 380 und Lit. 4, S. 197—198.

3) Im Jahre 1903. hat Stevanović die Zirkone in drei Gruppen (a, b und c) geteilt (Lit. 12) und im Jahre 1940. hat er sogar einen dem Trimorphismus der  $TiO_2$ -Modifikationen analogen Trimorphismus der  $ZrSiO_4$ -Substanz betont (Lit. 17). Rutil wäre nach ihm mit b-Zirkonen, Anatas mit a-Zirkonen und Brookit mit c-Zirkonen isomorph (Lit. 17, S. 673—674).

Durch ihre Arbeit über die Ursachen der Schwankungen des spezifischen Gewichts bei Zirkonen (Lit. 20) konnte E. KOSTYLEVA feststellen, dass die spezifisch leichteren a- und c-Zirkone von Stevanović nur verschiedene Stufen des metamikten Zerfalls sind. Die spezifisch leichtesten Zirkone stellen fast völligen metamikten Zerfall des Zircons in die Bestandteile  $ZrO_2$  und  $SiO_2$  dar.