

## OM BETINGELSENE FOR OKTAEDRISK DELBARHET HOS VISMUTRIK BLYGLANS

AV

IVAR OFTEDAL

Som bekjent viser en del vismutrike blyglanser en utpreget delbarhet etter oktaedret, til fortregning for eller muligens delvis samtidig med den normale terningspaltbarhet, og det er alminnelig antatt<sup>1</sup> at nettopp den høie vismutgehalt på en eller annen måte er årsaken til dette. Hvert nytt funn av oktaedrisk delbar blyglans har bekreftet denne årsakssammenheng; men for øvrig er materialet temmelig sparsomt, — ennå er antallet av kjente forekomster i verden bare omkring 10. 4 av disse forekomstene ligger i Norge og har avgitt materiale for denne undersøkelse. Det er Kjenner vismutgrube i Lier,<sup>2</sup> Skjoldevik ved Haugesund,<sup>3</sup> Sandåen i Gjerpen og Bjørkåsen gruber i Ballangen.<sup>4</sup> Disse norske oktaedrisk delbare blyglanser har jeg omtalt i et tidligere arbeid (l. c. 62). Det viste seg at en av dem (fra Bjørkåsen) hadde en så lav vismutgehalt som ca. 1%, og dette stemmer bra med de minimalgehalter som er funnet hos utenlandske oktaedrisk delbare blyglanser. I det nevnte arbeid ble også omtalt 3 andre norske blyglanser (Wedelseie grube, Konnerud; Ettetalsgruben ved Espelandsmyr st. på Sørlandsbanen; Hamrefjell i Ofoten) som syntes å være like vismutrike som den fra Bjørkåsen, men som ikke viste noen oktaedrisk delbarhet; jeg antok at oktaedrisk delbar blyglans vilde bli funnet på disse forekomster ved systematisk leting.

---

<sup>1</sup> H. Seifert mener at den oktaedriske delbarhet beror på en avsondring etter glideflater og altså er et mekanisk fenomen, og at den høie vismutgehalt ikke er av vesentlig betydning. — Neues Jahrb. f. Min. & c., A, BB. 57, 707 ff., 1928.

<sup>2</sup> V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristiania-Gebiet, Vid.-Akad. Skr. I, 1911, No. 1, 248 f.

<sup>3</sup> J. Schetelig, Norsk geol. tidsskr. 4, 1917.

<sup>4</sup> I. Oftedal, Vid.-Akad. Skr. I, 1940, No. 8, 46, 58 ff.

Siden har jeg utarbeidet nøyaktigere og påliteligere justerkurver for spektrografisk bestemmelse av Bi og Ag i blyglans og ved hjelp av dem gått nærmere etter forholdene.

### Utførelsen av Bi- og Ag-bestemmelsene.

For å få samme optakelsesbetingelser for analyseprøvene som for justerblandingene ble følgende metodikk gjennomført for alle optakelser. Til katoder bruktes kullstaver med sylindrisk boring 6 mm dyp og 2 mm i diameter. I denne boring ble anbrakt 15 mg stoff blandet med 15 mg kullpulver; boringen ble derved ikke helt fylt. Denne stoffmengde ble fordampet i kullbuen til siste rest ved 120 V og 5 A likestrøm i løpet av ca. 3 1/2 minutt. Platen ble eksponert hele denne tid. Spektrografen — en stor kvartsspektrograf — var oppstilt på normal måte med avbilding av lysbuen på optikken og med en roterende trinnsektor foran spalten. Denne sektor hadde 7 brukbare trinn som ga belysningstider i forholdene 1:2:4:8:16:32:64. Det ble brukt Perutz „Graphische Platten“, som ble framkalt i en passende metol-hydrochinon-framkaller ved 18° C i 4 minutter. De ufikserte plater ble behandlet i fullstendig mørke. Spektrene ble tatt i ultraviolett, og til intensitetsmålinger ble brukt linjene Ag 3280, Bi 3067 og Pb 2873, som er godt egnet og uten forstyrrende koin-sidenser under de rådende betingelser. Intensitetsmålingene ble utført med et stort Zeiss spektrallinje-registrerfotometer. Justerkurvene ble konstruert på grunnlag av mange parallelloptakelser av hver av justerblandingene og slik som angitt av L. W. Strock.<sup>1</sup> Metoden er også noenlunde utførlig beskrevet i mitt nevnte arbeid (l. c. 10). Som grunnsstans for justerblandingene ble brukt PbS framstilt på våt veg fra Merck; det viste seg å være tilstrekkelig fritt for Bi og Ag. Blandingene inneholdt Bi og Ag i konsentrasjonene 0.0003 %, 0.001 %, 0.003 %, 0.01 %, 0.032 %, 0.10 %, 0.32 %, 1.0 %. Justerkurven for Ag ga gode bestemmelser for gehalter opp til ca. 0.02 %, den for Bi opp til ca. 0.3 %. For gehalter høiere enn disse ble bestemmelsene temmelig usikre (krumning av justerkurvene). Da mange blyglanser, og især de det her gjelder, holder langt mere enn 0.02 % Ag og 0.3 % Bi, måtte analyseprøvene fortynnes sterkt med PbS før optakelsen for å gi gode bestemmelser. Det ble brukt 10 % og delvis 1 % av den undersøkte blyglans i PbS. I de tilfelle da den samme

<sup>1</sup> Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer. Adam Hilger, London, 1936.

blyglans ble opptatt både i 1 % og i 10 % blanding ga dette en kontroll av justerkurvens pålitelighet, da jo begge opptakelser måtte gi samme resultat omregnet til 100 % blyglans. Justerkurvene så vel for Ag som for Bi besto denne prøve meget godt.

### Resultater av analyse og mikroskopering.

Tabell 1 gir en oversikt over de Bi- og Ag-gehalter som ble bestemt ved hjelp av de omtalte justerkurver. De fleste av tallene er middel av flere godt overensstemmende enkeltbestemmelser. Usikkerheten kan stort sett angis til  $\pm 10\%$  av de oppgitte gehalter. Blyglansene er ordnet etter avtakende Bi-gehalter.

Tabell 1.

Blyglans	Oktaedr. delbarhet	% Bi	% Ag
Skjoldevik ved Haugesund ..	+	2.4	0.3
Kjenner Bi-grube, Lier .....	+	2.2	0.5
Sandåen, Gjerpen .....	+	2.0	0.5
Ettedalsgruben, Vegardshei ...	—	1.8	1.0
Bjorkåsen gruber .....	+	1.4	0.2
Wedelseie, Konnerud .....	—	1.0	0.5
Hamrefjell, Ofoten .....	—	0.35	0.06
Bjorkåsen, stor prøve .....	+	2.0	0.25
Konnerud, vasket malm .....		0.55	0.25

Det framgår at disse Bi-rike blyglanser samtidig er særlig Ag-rike. Om de enkelte undersøkte blyglanser bemerkes følgende.

Skjoldevik. Som før nevnt (Oftedal, l. c. 49 f.) inneholder blyglansen inneslutninger og spaltefyllinger av Bi-rike mineraler, som tydeligvis er dannet ved „avblanding“ og derfor må antas å ha inngått i den opprinnelig homogene blyglans. Dessuten synes litt vismutglans å opptre ved siden av blyglansen. Schetelig (l. c.) angir etter analyse av O. Rør 2.85 % Bi i ganske god overensstemmelse med den spektrografiske bestemmelse. Forskjellen skriver seg rimeligvis fra at den større substansmengde som er brukt til den kjemiske analyse har inneholdt litt vismutglans, mens det for den spektrografiske undersøkelse, som fordrer meget mindre stoffmengder, var mulig å preparere ut meget ren blyglans. Materiale som er absolutt fritt for vismutglans vil muligens gi en Bi-gehalt som ligger ennå litt under 2.4 %. Men denne verdi må antas å ligge meget nær det

riktige for den opprinnelige homogene blyglans; det samme gjelder den oppgitte Ag-gehalt 0.3 %.

Kjenner. Blyglansen viser seg i ertsmikroskopet, selv med sterk forstørrelse og oljeimmersjon, praktisk talt helt fri for andre mineraler, men spalterissene er tydelige. Den er delvis sammenvokset og gjennomvokset med vismutglans, men mengden av vismutglans i i det indre av individene er helt ubetydelig. V. M. Goldschmidt (l. c. 249) fant ved kjemisk analyse av utsøkt materiale 3% Bi. Til den spektrografiske undersøkelse ble brukt noen få tilsynelatende helt rene spaltestykker, og dette forklarer den ennå noe lavere Bi-gehalt som resulterte, og som sikkert ligger meget nær gehalten for ren blyglans.

Sandåen. Heller ikke her iakttas „avblanding“ av blyglansen i merkelig utstrekning, men som ved Kjenner opptrer vismutglans ved siden av blyglansen, i ubetydelig mengde også inne i blyglans-individene. Materialet for spektralanalysen var utsøkte rene spaltestykker, og den oppgitte Bi-gehalt kan antas å ligge meget nær den riktige verdi for ren blyglans.

Ettedalsgruben. Blyglansindividene inneholder på sine steder forholdsvis betydelige mengder korn eller dråper av andre mineraler som antakelig er oppstått ved „avblanding“. Anordningen av dem viser ingen krystallografisk sammenheng med blyglansen. Til tross for at disse mineralene i enkelte synsfelt opptrer temmelig rikelig kan den totale mengde av dem i forhold til ren blyglans ikke være stor, neppe mere enn en liten brøkdel av en prosent. Det er minst 4—5 forskjellige mineraler, bortsett fra magnetkis, sinkblende og kobberkis som kan være tilfeldig innesluttet i blyglansen. Jeg har ikke kunnet bestemme dem alle; et par av dem er muligens ukjente mineraler eller mineraler som vi ennå savner sikre ertsmikroskopiske kjennetegn for, men det må anses som sikkert at det er Bi- og Ag-mineraler blant dem. Et av dem er muligens schapbachitt (matilditt)  $\text{AgBiS}_2$ . For øvrig er det temmelig sikkert at gedigent Bi og pyrrargyritt opptrer i små mengder; at pyrrargyritt er til stede stemmer med at spektrene av blyglansen viser en forholdsvis høi Sb-gehalt, noen tiendedels prosent. De gehalter av Bi og Ag som er oppført i Tabell 1 inngår utvilsomt for en del i de forskjellige mineralene som finnes inne i blyglansen, men da disse må antas å være dannet ved en avblandingsprosess kan vi gå ut fra at hele mengdene av Bi og Ag har inngått i den opprinnelige homogene blyglans. Blyglansen fra Ettedalsgruben er ekstremt Ag-rik; dette er for så vidt kjent fra

før og er nevnt av S. Foslie.<sup>1</sup> Som angitt i tabellen viser denne blyglans ingen oktaedrisk delbarhet.

Bjørkåsen. Denne blyglans er utførlig beskrevet før (Oftedal, l. c. 58 ff.). De prøver som er brukt ved nærværende undersøkelse var rene krystallfragmenter; det må antas at de inneholdt små mengder Bi-mineraler, delvis i form av spaltefyllinger, men de så ut til å være helt fri for bly-vismutglans (l. c. 61). Bi-gehalten, som etter de enkelte bestemmelser lå mellom 1.3 % og 1.7 %, kan derfor antas å ha inngått praktisk talt kvantitativt i den opprinnelig homogene blyglans. Tilsvarende gjelder for Ag-gehalten. I tabellen er også oppført bestemmelser på en større gjennomsnittsprøve av blyglans. Både Bi- og Ag-gehaltene ligger her noe høyere, og det er hva vi kan vente, da den store prøven utvilsomt er forurenset med litt bly-vismutglans, som også er sterkt Ag-holdig.

Wedelseie. Blyglansen viser seg i mikroskopet helt homogen og uten spor av inneslutninger, bortsett fra tilfeldig innesluttet sinkblende og kobberkis hist og her. De oppgitte gehalten av Bi og Ag kan derfor anses som virkelige bestanddeler av blyglansen. Gehaltene for vasket blymalm fra Konnerud gruber, som er tatt med i tabellen, viser at den undersøkte blyglans fra Wedelseie er vesentlig rikere på Bi og Ag enn den gjennomsnittlige blyglans fra Konnerud gruber og representerer en lokal anrikning av disse bibestanddeler. Det ses at forholdet mellom gehalten av Bi og Ag er det samme i de to prøver. Blyglansen fra Wedelseie viser ingen oktaedrisk delbarhet.

Hamrefjell i Ofoten. På grunnlag av mindre nøyaktige bestemmelser av Bi-gehalten ble det antatt at dette var en blyglans med oktaedrisk delbarhet (Oftedal, l. c. 62, 65). Statsgeolog Foslie har senere vist meg flere prøver av denne blyglans, som imidlertid bare viste alminnelig terningspaltbarhet og ikke spor av oktaedrisk delbarhet. Det nøyaktigere tall for Bi-gehalten som er angitt i Tabell I viser også at oktaedrisk delbarhet ikke er å vente her.

### Diskusjon av resultatene.

Etter det som er sagt må vi anta at mere enn 1% Bi under passende forhold kan opptas i blyglansgitteret. Hvis en del 2-verdige Pb-atomer erstattes med 3-verdige Bi-atomer må den forstyrrede elektrostatiske likevekt gjenopprettes. Dette kunde skje ved at bly-

<sup>1</sup> Syd-Norges gruber og malmforekomster, N. G. U. Nr. 126, 36, 1925.

glansgitteret opptok  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; da vilde det bli overskytende S-atomer i gitteret, og i en struktur som blyglansens (NaCl-struktur) er det vanskelig å tenke seg hvordan disse skulde anbringes. Eller det kunde foregå ved at S-gitteret forble uforandret mens 3 Pb-atomer gikk ut av gitteret for hver 2 Bi-atomer som gikk inn; det vilde da bli en del ubesatte metallposisjoner i gitteret; dette er meget vel tenkelig, da vi har analogier til det hos noen stoffer med magnetkis-(NiAs-) struktur. Men enten det nå oppstår ubesatte posisjoner eller det kommer overskytende S-atomer inn i gitteret, så betyr det en forandring av strukturen, riktignok av en art som vanskelig lar seg konstatere direkte. Hvis vi derimot samtidig med Bi lar inngå i blyglansgitteret et tilsvarende antall 1-verdige atomer som Ag, så er gitterets elektrostatiske likevekt uten videre bevart. Bi skulde derfor kunne inngå i blyglansgitteret uten å forstyrre krystallbygningen når det ledsages av en ekvivalent mengde Ag, og vi må vente at det da opptas meget lettere i gitteret enn når det opptrer alene. En ytterligere grunn til å anta dette er angitt av P. Ramdohr.<sup>1</sup> Forbindelsen  $\text{AgBiS}_2$  (schatbachitt, matilditt) har en rombisk lavtemperaturform hvis elementær-celle-dimensjoner er nær kommensurable med blyglansens. Ramdohr anser det som sikkert at den i naturen opprinnelig er krystallisert i en regulær form hvis struktur stemmer så nær overens med blyglansens at den kan inngå som isomorf tilblending i denne eller iallfall vokse orientert sammen med den. Ramdohr forklarer på denne måten den ting at høitempererte blyglansforekomster ofte fører høie gehalter av Bi og Ag samtidig, uten at egne Ag-Bi-mineraler kan påvises ved siden av blyglansen.

Det ligger nær å bruke dette synspunkt til forklaring av det påfallende trekk som kommer fram i Tabell 1, nemlig at blyglanser med Bi-gehalter av samme størrelsesorden 1—2% snart viser oktaedrisk delbarhet, snart ikke. Vi ser at de blyglanser som ikke er oktaedrisk delbare har en langt høiere Ag-gehalt i forhold til Bi-gehalten enn de andre. Det skulde da være det Bi som blir til overs etter fradrag av den mengde som er ekvivalent med Ag-gehalten som er avgjørende for den oktaedriske delbarhets opptreden. Tabell 2 viser i tredje kolonne disse overskytende Bi-mengder utregnet i hvert tilfelle.

---

<sup>1</sup> Fortschr. d. Min & c., 20, 56, 1936.

Tabell 2.

Blyglans	% Bi	% Ag · $\frac{209}{108}$	% Bi rest.	Oktaedr. delbarhet
Skjoldevik .....	2.4	0.6	1.8	+
Kjenner .....	2.2	1.0	1.2	+
Sandåen .....	2.0	1.0	1.0	+
Ettedalsgruben .....	1.8	1.9	-0.1	-
Bjørkåsen .....	1.4	0.4	1.0	+
Wedelseie .....	1.0	1.0	0.0	-

Vi ser at de oktaedrisk delbare blyglansene alle har overskytende Bi-gehalter på 1 % og mere, mens de to ikke oktaedrisk delbare ikke har noe overskytende Bi i det hele tatt; disse to oppfører seg som rene isomorfe blandinger mellom PbS og AgBiS<sub>2</sub>. Blyglansen fra Hamrefjell, som ikke er oktaedrisk delbar, har et Bi-overskudd over (AgBi) av vel 0.2 %. Vi kan altså si at et Bi-overskudd over (AgBi) på iallfall noen tiendedels prosent og sannsynligvis på omkring 1 % er nødvendig for at blyglansen skal få oktaedrisk delbarhet. Ved tilstrekkelig høi Ag-gehalt kan iallfall henimot et par prosent Bi inngå i blyglans uten at den blir oktaedrisk delbar. Forholdene er muligens avhengige av blyglansens dannelsesstemperatur, men for øvrig er særlig høie gehalter av Bi og Ag i blyglans alminnelig ansett som tegn på forholdsvis høie dannelsesstemperaturer.

Siden Bi-atomer *uten* det tilsvarende antall Ag-atomer må antas å bringe visse forstyrrelser i blyglansgitteret ligger det nær å tenke seg at det er disse forstyrrelser som er grunnen til at den normale terningspaltbarhet forsvinner eller blir underordnet og den oktaedriske delbarhet opptrer. Den oktaedriske delbarhet skulde da bli å oppfatte som en virkelig spaltbarhet. Den oppfører seg også i praksis nøyaktig som en ordinær spaltbarhet. I ertsmikroskopet er spaltene synlige i stort antall, og bare forholdsvis sjelden er de synlig utvidet ved at utskilt substans er trengt inn i dem.

Jeg vil uttale min beste takk til professor dr. V. M. Goldschmidt for tillatelsen til fritt å benytte museets samlinger og spektrograf-laboratoriets utstyr og for at han har fremmet arbeidet ved interessert å diskutere en del spørsmål med meg.

### Summary.

#### On the conditions causing octahedral parting in galenas rich in Bi.

The contents of Bi and Ag in some Norwegian galenas rich in Bi were determined by means of quantitative spectrum analysis. The results are listed in Table 1. Each figure may be considered to be correct within  $\pm 10\%$  of itself. A + or — indicates whether the galena shows octahedral parting or not. By chalcographic examination it was ascertained that the samples used for spectrum analysis did not contain impurities of any importance; in some cases they included minerals obviously formed by exsolution in the galena; in all cases the figures given in the table should therefore — at least — apply to the galena as originally formed. It is seen that Bi-contents of the order of magnitude of 1—2% may or may not be accompanied by octahedral parting. In the latter case the content of Ag is seen to be very high, about one half of the percentage of Bi. It is assumed that a considerable number of Bi-atoms may enter into the PbS-lattice without causing any disturbance to it, if an equal number of Ag-atoms enter simultaneously, for such a substitution of Bi+Ag for 2Pb will not influence the electrostatic equilibrium of the lattice. This is supported by the result found by P. Ramdohr, that the high temperature modification of  $\text{AgBiS}_2$  (schapbachite, matildite) is probably cubic and able to form isomorphous mixtures with PbS. On the other hand, Bi-atoms entering alone into the PbS-lattice must cause some kind of disturbance in the lattice, e. g. vacant metal positions. It is believed that this disturbance is the cause of the total or partial disappearance of the normal cubic cleavage and the appearance of the octahedral parting, which is therefore looked upon as a real cleavage. Table 2 shows for each galena the amount of Bi which is left after subtraction of an amount equivalent to the content of Ag. It seems to be evident that it is this excessive Bi that is responsible of the octahedral parting. The excess of Bi over (BiAg) is of the order of 1—2% in the galenas with octahedral parting. Other galenas, not quoted in the table, show that the amount of excessive Bi required to produce octahedral parting is at least some tenths of a percent. The conditions may depend on the temperature of formation of the deposit; however, galenas especially rich in Bi and Ag are all generally considered to have originated at fairly high temperatures.

Oslo, Mineralogisk-geologisk museum,

februar 1942.