

THALLIUM IN MINERALOGIE UND GEOCHEMIE

von

Josef Zemann⁺

Erweiterte Fassung eines Vortrages vor der Österreichischen
Mineralogischen Gesellschaft

am 11. Jänner 1993

Abstract

Thallium in mineralogy and geochemistry

Although thallium is a very rare element (average content in the earth's crust ~ 0,5 ppm) and although a geochemically considerable part of it is dissipated as a minor substituent for potassium in rock-forming minerals, it occasionally concentrates in low-hydrothermal solutions, leading to more than 30 thallium minerals proper, - mainly sulfosalts of As, Sb, or both. Similar to Pb(II), Tl(I) has a tendency to one-sided coordinations, evidently a consequence of its "lone electron-pair". Remarkable in several of the Tl-sulfosalts are Tl-Tl contacts of a length similar to that in native thallium. - Attention is drawn to a reported tendency of thallium to concentrate in manganese oxides, including marine manganese nodules.

Der Entdeckung des Elements Thallium in Nebenprodukten der Schwefelsäurefabrikation im Jahre 1861 (z.B. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 1939) folgte bald die erste Beschreibung eines Minerals mit diesem Element als wesentlichem Bestandteil, nämlich des Crookesits (NORDENSKIÖLD, 1866) aus Skrikerum in SE Schweden; nach heutiger Kenntnis lautet seine Formel $TlCu_7Se_4$ (BERGER, 1987; JOHAN, 1987). Weitere als Thallium-haltig erkannte Spezies waren der Lorandit, $TlAsS_2$, aus Allchar in Mazedonien (KRENNER, 1894, 1895), der Hutchinsonit aus dem Binntal in der Schweiz (SMITH & PRIOR, 1907), dessen Formel man heute $TlPbAs_5S_9$ schreibt (TAKÉUCHI et al., 1965), und der ebenfalls in Allchar gefundene Vrbait (JEŽEK, 1913; KŘEHLÍK, 1913), von dem man heute weiß, daß er die komplizierte Zusammensetzung $Tl_4Hg_3As_8Sb_2S_{20}$ hat (CAYE et al., 1967; OHMASA & NOWACKI, 1971). Von diesen war der Lorandit das relativ häufigste und am besten charakterisierte Beispiel; er galt deshalb lange als das

⁺ emer. Prof. Dr. Josef Zemann
Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien
Dr. Karl Lueger-Ring 1, A-1010 Wien

Tab. 1: Seit 1980 erstmalig beschriebene Thallium-Mineralien.

- a As kann bis zu einem Fünftel durch Sb ersetzt werden.
- b Ergibt für die ermittelte Zelle $Z = \text{ca. } 0,5$ (!). Aus Analysen von Chabournéit anderer Vorkommen wird die Ersatzmöglichkeit 2Pb für $(\text{TI} + \text{Sb})$ wahrscheinlich gemacht. Strukturell bestehen wohl Beziehungen zur synthetischen Phase $\text{TI}_8\text{Pb}_4\text{Sb}_{21}\text{As}_{19}\text{S}_{68}$ (NAGL, 1979).
- c Für die Struktur der synthetischen Phase siehe BALIĆ-ŽUNIĆ & ENGEL (1983).
- d Enthält nur ca. 2 Gew.-% TI; der Ersatz von Ag durch TI ist nicht strukturell belegt.
- e Vorläufiger Hinweis auf eine Arbeit in Vorbereitung.
- f Nach inzwischen bekanntgegebenen Gitterkonstanten (MANDARINO, 1992) das natürliche Analogon zur synthetisch gut bekannten Phase TI_3AsS_4 (z.B. ENGEL & NOWACKI, 1984; ALKIRE et al., 1984, 1985).
- g Wahrscheinlich mit Thalfenisit verwandt.



Thalliummineral schlechthin. Nach dem Vrbait trat in der Entdeckungsgeschichte der Thallium-Mineralien eine Unterbrechung bis Ende der 50er Jahre unseres Jahrhunderts ein. Seitdem ist die Zahl der hierher gehörenden Spezies auf etwa 35 angewachsen. Es handelt sich ganz überwiegend um (chemisch und strukturell bisweilen sehr komplexe) Sulfosalze, Sulfide und Selenide.

Die seit 1980 erstmalig beschriebenen Spezies sind in Tab. 1 angeführt; sonst sei neben den Lehr- und Handbüchern z.B. auf NOWACKI et al. (1982) und SOBOTT et al. (1987) verwiesen. Zunächst soll etwas aus die Geochemie eingegangen werden (vgl. besonders DE ALBUQUERQUE & SHAW, 1974; HEINRICHS et al., 1980).

Thallium ist ein sehr seltenes Element. Die durchschnittliche Häufigkeit in der Erdkruste liegt in der Größenordnung von 0,5 ppm (= 0,5 g pro Tonne); in den meisten Mondgesteinen, den gewöhnlichen Steinmeteoriten (Chondriten) und den Eisenmeteoriten (mit Ausnahme von deren Sulfidphase) ist es noch um etwa drei Zehnerpotenzen seltener.

Thallium hat zwei stabile Isotope ^{203}TI und ^{205}TI , die im Verhältnis $^{205}\text{TI}/^{203}\text{TI} = 2,378(5)$ vorkommen; über eine Variation dieses Quotienten ist anscheinend nichts bekannt. Das Isotop ^{205}TI ist wegen der Umwandlung in ^{205}Pb durch Neutrinoeinfang für die Erforschung der Neutrinostrahlung der Sonne interessant geworden (FREEDMAN et al., 1976).

Für die Mineralogie des Thalliums ist es natürlich wichtig zu wissen, wo es in der Erdkruste zu beträchtlichen Anreicherungen gegenüber dem Durchschnittsgehalt kommt. Besonders übersichtlich und geochemisch wichtig ist der Eintritt von TI(II)

Name	Formel	Kristallsystem	Fundort	Literatur
Bernardit	TlAs_5S_8 ^a	monoklin	Allchar, Mazedonien	PAŠAVA et al. (1989)
Chabournéit	$\text{Tl}_{21}\text{As}_{42}\text{Sb}_{49}\text{S}_{147}$ ^b	triklin	Jas Roux, Frankreich	JOHAN et al. (1981)
Edenharterit	$\text{TlPbAs}_3\text{S}_6$ ^c	rhombisch	Binntal, Schweiz	GRAESER & SCHWANDER (1992)
Erniggliit	$\text{Tl}_2\text{SnAs}_2\text{S}_6$	trigonal	Binntal, Schweiz	GRAESER et al. (1992)
Gillulyit	$\text{Tl}_2(\text{As,Sb})_8\text{S}_{13}$	monoklin	Mercur, Utah	WILSON et al. (1991)
Rayit	$\text{Pb}_8(\text{Ag,Tl})_2\text{Sb}_8\text{S}_{21}$ ^d	monoklin	Rajpura, Indien	BASU et al. (1983)
Rebulit	$\text{Tl}_5\text{As}_8\text{Sb}_5\text{S}_{22}$	monoklin	Allchar, Mazedonien	BALIĆ-ŽUNIĆ et al. (1982)
Simonit	$\text{TlHgAs}_3\text{S}_6$	monoklin	Allchar, Mazedonien	ENGEL et al. (1982)
Stalderit	$\text{TlCu}(\text{Zn,Fe,Mn})_2\text{As}_2\text{S}_6$?	Binntal, Schweiz	GRAESER et al. (1992) ^e
unbenannt	Tl_3AsS_4 ^f	rhombisch	Allchar, Mazedonien	EL GORESY & PAVIĆEVIĆ (1988)
unbenannt	Cl-haltiges Tl-Fe-Cu-Ag-Sulfid	kubisch(?)	Agucha, Indien	GENKIN & SCHMIDT (1991) ^g

für K(I) und Rb(I) in silikatische Mineralien; er beruht auf der Ähnlichkeit der Wirkungsradien der Ionen (z.B. HEYDEMANN, 1969; SHANNON, 1976). Wegen ihrer Kalifeldspat- und Glimmer-Führung liegt deshalb der TI-Gehalt von Graniten und deren Pegmatiten über dem Durchschnitt der Erdkruste. In hochdifferenzierten Pegmatiten kann er sogar einige Hundert ppm erreichen (ČERNÝ et al., 1985); zur Bildung eigener Thalliumsilikate oder von Silikaten mit $TI \geq (K + Rb)$ kommt es allerdings auch in solchen Paragenesen nicht. In sehr alkalireichen Pegmatiten kann Thallium in der Schlußphase als extreme Seltenheit zusammen mit anderen Metallen in sulfidischer Form vorkommen; das ist aus Südgrönland für Thalcusit, Chalcocohallit und Rohait bekannt (cf. MACKOVICKÝ et al., 1980; siehe dort weitere Literatur).

Für die Lagerstättenkunde und die systematische Mineralogie viel wichtiger sind Thalliumkonzentrationen hydrothormaler Entstehung, die eine Vielzahl von Thalliumsulfosalzen und auch Thalliumsulfiden führen können. Manchmal ist die Bindung an vulkanische Tätigkeit ganz offensichtlich. Das gilt z.B. für rezente Opalsinter auf Neuseeland, die neben As, Sb, Hg, Ag und Au auch einige Hundert ppm TI enthalten können (WEISSBURG, 1969); der Träger des Thalliums ist allerdings unbekannt. Vielleicht verwandter Entstehung sind stratiforme TI-führende Antimonvererzungen in der Westtürkei (JANKOVIĆ & LE BEL, 1976). Vielfach liegen hydrothermale TI-Anreicherungen in kalkig-dolomitischen Gesteinen. Das gilt etwa für die As-Sb-(Au)-Lagerstätte Allchar (z.B. JANKOVIĆ, 1982, 1988, 1993) mit ihren zahlreichen TI-Mineralien; die Bindung an andesitische Vulkanite ist hier ganz klar. An kalkig-dolomitische, durch Hydrothermen mineralisierte Gesteine sind auch die erst vor wenigen Jahrzehnten entdeckten Goldlagerstätten vom Typ Carlin gebunden (z.B. RADTKE, 1985; KUEN & ROSE, 1992; dort weitere Literatur). Ihre TI-Führung, z.T. mit neuen TI-Mineralien, hat zum Konzept der Benützung von Thallium als "Pfadfinderelement" für gewisse Typen von Goldlagerstätten geführt (z.B. IKRAMUDDIN et al., 1986). Wegen der sehr großen lokalen Schwankungen wird der Nutzen jedoch auch angezweifelt (RADTKE & PERCIVAL, 1992), besonders wenn andere für solche Paragenesen charakteristische Elemente wie As und Hg nicht auch berücksichtigt werden. Die bekannten Vorkommen von TI-Mineralien in Vererzungen des Binntales in der Schweiz sind ebenfalls hydrothermal und liegen in Dolomiten; eine Bindung an Magmatite ist aber unmittelbar nicht erkennbar (z.B. GRAESER, 1965, 1992). Analoges gilt für die Vorkommen von Jas Roux in den französischen Alpen (z.B. JOHAN et al., 1974). Thalliumkonzentrationen gibt es auch sonst in tieftemperierten Sulfidvererzungen, vor allem mit Schalenblende und Gelpyrit (oder -markasit). Ein Beispiel dafür ist Wiesloch in Baden, wo in dieser Paragenese der Hutchinsonit, $TIPbAs_5S_9$, keine extreme Rarität ist (SEELIGER, 1954).

Sehr interessant, aber wenig verstanden ist die bisweilen auffällige Bindung des Thalliums an Selen, z.B. in Skrikerum und in Mähren, - hier im Zusammenhang mit Uranvererzungen (KVAČEK, 1973).

Über Thalliumanreicherungen in der Oxidationszone ist nicht viel bekannt. Zu erwähnen ist, daß Braunsteine zur Anreicherung an diesem Element neigen. In manchen von ihnen wurden bis zu einigen wenigen Zehntelprozent TI gefunden

(CRITTENDEN et al., 1962). Auch in marinen Manganknollen können die Gehalte relativ hoch sein; AHRENS et al. (1967) fanden einen Durchschnitt von 140 ppm mit Spitzenwerten bis zu einigen Hundert ppm. Mit dem Auftreten von Tl(III) in der Oxidationszone ist durchaus zu rechnen, obwohl diese Wertigkeit bisher nur selten nachgewiesen ist.

Die Behandlung aller Thalliumminerale und die Berücksichtigung der gesamten anorganischen Stereochemie dieses Elements würden den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen. Die getroffene Auswahl ist notgedrungen durch die Gesichtspunkte und die Interessen des Autors beeinflusst.

Von dem etwa einem halben Dutzend synthetisch bekannter Thalliumsulfide (LEE, 1971) kommt als Mineral nur Tl_2S als der unscheinbare Carlinit (RADTKE & DICKSON, 1975) in bituminösen Kalken von Lagerstätten des Carlin-Typs vor. Er ist opak, trigonal mit einer ausgezeichneten Spaltbarkeit nach (0001). Nach Untersuchungen an der synthetischen Verbindung hat er eine mit dem anti- CdI_2 -Typ verwandte Schichtstruktur (KETELAAR & GORTER, 1939; MAN, 1970). Einen Aufbau aus grundsätzlich ähnlichen Schichten hat übrigens nach SABROWSKY (1971) auch das synthetische Tl_2O .

Unter den wenigen Sulfidmineralen, die neben Thallium auch andere Metalle enthalten, ist der Raguinit, $TlFeS_2$, chemisch besonders einfach (LAURENT et al., 1969). Nach Arbeiten an synthetischem Material (KLEPP & BOLLER, 1979) sind in seiner Struktur FeS_4 -Tetraeder über jeweils zwei gegenüberliegende Kanten zu unbegrenzten $Fe^{[4]}S_2$ -Ketten verknüpft und zwischen diesen liegen die Tl-Atome. Eine Sonderstellung nimmt der extrem seltene, kubische Thalfenisit (RUDASHEVSKII et al., 1979) ein. Er ist das Tl-Analogon zu Djerfisherit (zu dessen Struktur siehe DMITRIEVA et al., 1979; auch TANI, 1977). Sein atomarer Aufbau ist somit durch ein $(Fe,Ni)_{24}S_{26}$ -Gerüst charakterisiert, in welchem $(Fe,Ni)S_4$ -Tetraeder zum größeren Teil über Kanten, zum Teil aber auch nur über Ecken verknüpft sind. In großen Hohlräumen dieses Gerüsts sitzen an den Wänden jeweils sechs Tl-Atome in der Form eines Oktaeders und in deren Mitten immer ein Cl-Atom. So kommt es zur Formel $[(Fe,Ni)_{24}S_{26}]Tl_6Cl$; ob in noch verbleibenden Oktaderlücken ein 25. (Fe,Ni) -Atom oder ein anderes Element sitzt, scheint nicht endgültig geklärt zu sein.

Die wichtigste und artenreichste Gruppe der Thalliumminerale sind die Arsen- und Antimonsulfosalze (Bismuthsulfosalze dieses Elements wurden bisher nicht entdeckt). Neben reinen Tl-Sulfosalzen kennt man in der Mineralogie auch solche, die zusätzlich noch eines oder mehrere der Elemente Pb, Hg, Cu, Ag, Zn und Fe enthalten; vor kurzem wurde weiters das erste Zinn-haltige Sulfosalz des Thalliums beschrieben, der Erniggliit (GRAESER et al., 1992). Das Thallium ist in allen diesen Mineralen ausnahmslos einwertig, As und Sb sind fast immer dreiwertig. Die Ausnahme bildet das unbenannte Mineral Tl_3AsS_4 (siehe Tabelle 1), in welchem sowohl nach der Pauschalformel, wie nach dem Auftreten von AsS_4 -Tetraedern in der Struktur (ENGEL & NOWACKI, 1984; ALKIRE et al., 1984, 1985; alle an synthetischem Material) das Arsen fünfwertig auftritt. - Im Chalkothallit, $\sim (Cu,Fe)_6Tl_2SbS_4$ (SEMENOV et al., 1967) und im Rohait, $\sim TICu_5SbS_2$ (KARUP-

MØLLER, 1978), beide aus Südgrönland, ist bei ionarer Interpretation die Summe der elektropositiven Ladungen größer als die der elektronegativen. Deshalb und in Übereinstimmung mit Angaben über die Kristallstrukturen (MACKOVICKÝ et al., 1980) stellt man sie zweckmäßig nicht zu den Sulfosalzen.

Einige typische strukturelle Züge der Thallium-Sulfosalze sollen an den chemisch einfachen Vertretern Lorandit, TlAsS_2 , und Weissbergit, TlSbS_2 (DICKSON & RADTKE, 1978), erläutert werden. Trotz der analogen Formeln sind sie recht verschieden, z.B. ist ersterer monoklin und letzterer triklin. In der Kristallstruktur des Lorandits (FLEET, 1973) sind AsS_3 -Pyramiden ($\text{As-S} = 2,08 - 2,32 \text{ \AA}$) über je zwei S-Atome zu unbegrenzten Schraubenketten $\text{As}^{[3]}\text{S}_2$ verknüpft (Abb. 1). Im Weissbergit sind hingegen die Sb-Atome von vier S-Atomen einseitig umgeben ($\text{Sb-S} = 2,41 - 2,96 \text{ \AA}$) und diese SbS_4 -Einheiten verknüpfen sich über je zwei S-S-"Kanten" zu $\text{Sb}^{[4]}\text{S}_2$ -Ketten (REY et al., 1983; an synthetischem Material). In beiden Fällen liegen die Tl-Atome zwischen den Ketten. Abbildung 2 bringt für die zwei kristallographisch verschiedenen Tl-Atome im Lorandit die Histogramme zu den Nachbarn. Klare Koordinationszahlen sind nicht erkennbar. Auffällig ist, daß einer der Tl-As-Abstände nur $3,51 \text{ \AA}$ mißt und einer der Tl-Tl-Abstände nur $3,54 \text{ \AA}$. Letzterer ist nur wenig größer als die Tl-Tl-Kontakte im metallischen hexagonalen Thallium, wo jedes Atom je sechs Nachbarn im Abstand von $3,40$ bzw. $3,45 \text{ \AA}$ hat (LIPSON & STOKES, 1941). FLEET (1973) hat deshalb von einer starken Tl-Tl-Wechselwirkung gesprochen. Im TlSbS_2 ist der kleinste Tl-Sb-Abstand $3,60 \text{ \AA}$ und der kleinste Tl-Tl-Abstand $3,61 \text{ \AA}$ (REY et al., 1983). - RbSbS_2 , das als Mineral nicht vorkommt, ist wie TlSbS_2 triklin. Obwohl die Struktur in der azentrischen Raumgruppe P1 bestimmt wurde (KANISHCHEVA et al., 1978), entspricht die gefundene Atomanordnung gut jener von TlSbS_2 , für welche die zentro-symmetrische Raumgruppe P1 angegeben wird (REY et al., 1983).

Auffällig kurze Tl-As- und Tl-Tl-Abstände sind auch sonst durchaus verbreitet, aber noch wenig erforscht und interpretiert. Unter den Mineralien liefert ein extremes Beispiel für erstere der schon erwähnte Erngigliit mit $\text{Tl-As} = 3,26 \text{ \AA}$ (GRAESER et al., 1992), für letztere der Christit, TlHgAsS_3 , mit $\text{Tl-Tl} = 3,39 \text{ \AA}$ (BROWN & DICKSON, 1976). Auch in synthetischen Phasen wurden ähnlich kleine Werte gefunden.

Wie auch sonst hat das einwertige Thallium in seinen Sulfosalzen eine Tendenz zu einer einseitigen Koordination. Das ist wie beim zweiwertigen Blei und beim dreiwertigen Bismuth in der Elektronenkonfiguration begründet. Ob und wie stark der Effekt im Einzelfall auftritt, ist aber noch keineswegs immer klar; das gilt übrigens auch für Pb(II), Bi(III). Hier ist auch der Platz anzumerken, daß das kristallchemische Verhalten von Tl(I) und Pb(II) trotz vieler Ähnlichkeiten doch genügend verschieden ist (Me-S-Abstände, Bindungsstärken), um sie in Kristallstrukturen, wo sie beide vorkommen (z.B. Hutchinsonit, $\text{TlPbAs}_5\text{S}_9$), unterscheiden zu können, was mit den üblichen Röntgenmethoden wegen der sehr ähnlichen Streuvermögen nicht möglich ist (HUMMEL & ARMBRUSTER, 1987).

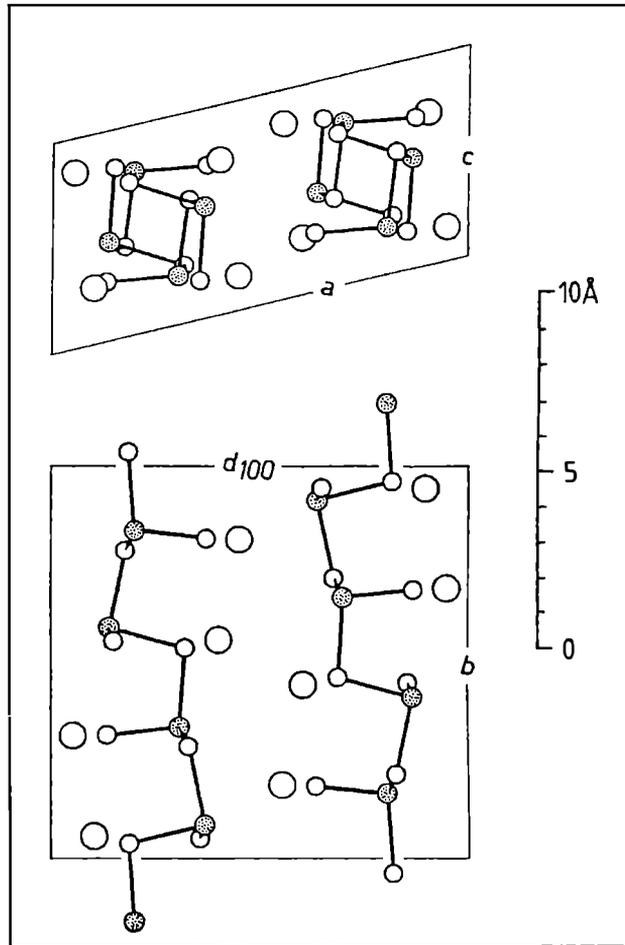


Abb. 1: Struktur des Lorandits (nach FLEET, 1973).
 Große leere Kreise: Tl; kleine getönte Kreise:
 As; kleine leere Kreise: S. Oben: Projektion
 parallel zu b (= 2-zählige Achse); unten:
 Projektion parallel zu c.

Das Verhältnis S:(As,Sb) schwankt in den reinen Thallium-Sulfosalzmineralien beträchtlich, nämlich von 4:1 im Tl_3AsS_4 (Tabelle 1) und 3:1 im Ellisit, Tl_3AsS_3 (DICKSON et al., 1979; GOSTOJIĆ, 1980) durch Polymerisation der AsS_3 -Pyramiden über den Wert 2:1 im Lorandit (FLEET, 1973) bis herab zu 1,60:1 im Bernardit, $TlAs_5S_8$ (Tabelle 1) und im Papierrotit, $TlSb_5S_8$ (JOHAN et al., 1975; ENGEL, 1980). Der Wert 1,5:1, welcher As_2S_3 bzw. Sb_2S_3 entsprechen würde, kann natürlich in Sulfosalzen wegen der zusätzlichen Metalle (Tl,) nicht erreicht werden.

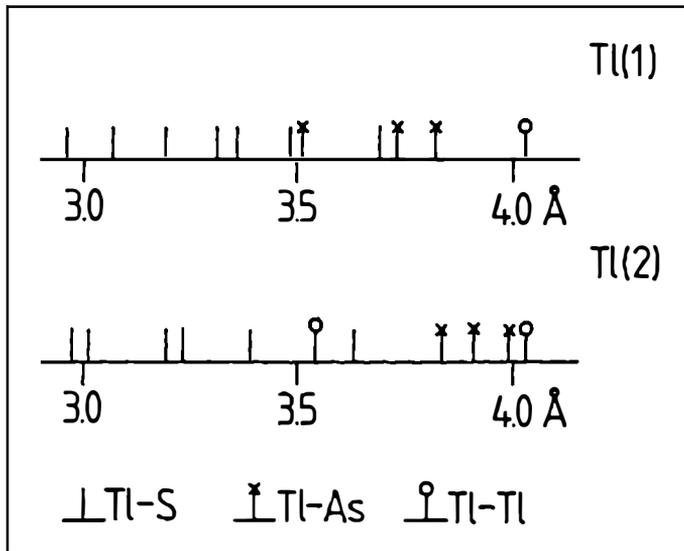


Abb. 2: Lorandit. Histogramme der Abstände zu den Nachbarn der beiden kristallographisch verschiedenen TI-Atome.

Eine besondere Erwähnung unter den Thallium-Sulfosalzen verdient das Mineral Galkhait (GRUZDEV et al., 1972; DIVJAKOVIĆ & NOWACKI, 1975; CHEN & SZYMAŃSKI, 1981). Zumindest das Material von der Getchell Mine in Nevada hat die Formel $(\text{Cs}, \text{TI})_{1-x}(\text{Hg}, \text{Cu}, \text{Zn})_{6-y}(\text{AsS}_3)_4$, wobei Cs und TI in großen Hohlräumen sitzen und das Cs:TI-Verhältnis beträchtlich schwankt. Nach CHEN & SZYMAŃSKI (1981) ersetzt ein Teil des TI ferner auch Hg in Tetraederlücken.

Der Galkhait führt über zum Problem des Einbaues von Thallium in kleinen, nicht-stöchiometrischen Mengen in Sulfide und Sulfosalze, aber auch zum geringfügigen Ersatz von Thallium durch andere Elemente in seinen Mineralien.

Wegen der Ähnlichkeit in Raumbedarf und stereochemischem Verhalten scheint ein partieller Ersatz von Pb(II) durch TI(I) in Bleisulfosalzen durchaus möglich zu sein, wenn der Valenzausgleich irgendwie gewährleistet wird. Darin könnte (zumindest zum Teil) die Erklärung für den Befund von NOWACKI & BAHEZRE (1963) liegen, daß Rathit-I und Skleroklas einige Gew.-% TI enthalten können. Beträchtlich schwieriger zu interpretieren sind kleine TI-Gehalte in einfachen sulfidischen Erzminerale: Auripigment, As_2S_3 , bis ca. 0,3 % TI (RADTKE et al., 1974); Stibnit, Sb_2S_3 , bis ca. 3,0 % TI (JANKOVIĆ & LE BEL, 1976); Sphalerit, meist Schalenblende, mit bis ca. 0,2 % TI (DE ALBUQUERQUE & SHAW, 1974; LI JULING, 1992; SCHROLL, pers. Mitt., 1992); Markasit, FeS_2 , bis ca. 0,1 % TI (DE ALBUQUERQUE & SHAW, 1974). In manchen Fällen mögen feine Verwachsungen mit Thalliummineralien übersehen worden sein; aber etwa für Auripigment wird ausdrücklich angegeben, daß nach Mikrosonden-Untersuchung der TI-Gehalt über

das ganze Mineralkorn weitgehend konstant ist (RADTKE et al., 1974). Daß besonders bei höheren Temperaturen (aber sicher auch bei metastabilen Bildungen tiefer Temperaturen) mit zunächst nicht ganz erwarteten Vertretungen zu rechnen ist, beweisen Untersuchungen an TlSbSe_2 (WACKER & BUCK, 1980; WACKER et al., 1991), wo in der Hochtemperatur-Modifikation Tl(I) und Sb(III) eine Punktlage gemeinsam statistisch besetzen, während die Tieftemperatur-Modifikation voll geordnet ist.

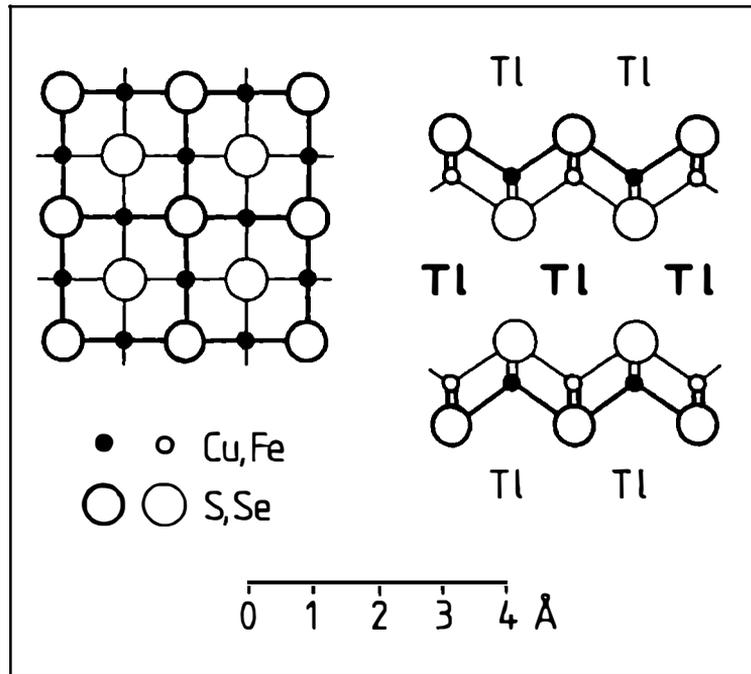


Abb. 3: Struktur des Bukovits und Thalcusits. Links: Projektion einer der $(\text{Cu,Fe})^{4+}(\text{Se,S})$ -Schichten senkrecht zu ihrer Ebene; rechts: Projektion der Struktur parallel a , also parallel zur Ebene der $(\text{Cu,Fe})^{4+}(\text{Se,S})$ -Schichten.

Ein kleiner Ersatz von Tl(I) durch K (mit K -Gehalten in der Größenordnung von Zehntelprozent) wurde in den Thalliummineralien Thalcusit (KOVALENKER et al., 1978), Chalkothallit und Rohait (MACKOVICKÝ et al., 1980) gefunden.

Reine Thalliumselenide sind in der Natur unbekannt. Von den Thalliumseleniden, die auch andere Metalle enthalten, ist der seit langem bekannte Crookesit, TlCu_7Se_4 , interessanterweise mit der synthetischen Verbindung $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ isotyp (BERGER, 1987; JOHAN, 1987; GATTOW, 1957); er wurde übrigens nicht nur aus Selenerzgängen, sondern auch aus Entfärbungshöfen permischer Sandsteine

beschrieben (HOFMANN, 1990). Der Bukovit, $\sim \text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{FeSe}_4$ (JOHAN & KVAČEK, 1971) ist ein Vertreter einer größeren Gruppe von Sulfiden und Seleniden mit Schichtstruktur (ZEMANN, 1973; KLEPP & BOLLER, 1978; MACKOVICKÝ et al., 1980). Ein weiterer mineralogischer Vertreter dieses Typs ist der Thalcusit, $\sim \text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ (KOVALENKER et al., 1976). Zur Atomanordnung siehe Abb. 3, zum Valenzzustand des Eisens FORCHER et al. (1989).

Über das stereochemische Verhalten von Tl(I) und Tl(III) in Sauerstoffverbindungen und Salzen von Oxosäuren liegt ein umfangreiches Material aus Strukturbestimmungen synthetischer Verbindungen vor.

Die Tl(I)-Verbindungen dieser Stoffgruppe sind oft isotyp mit den entsprechenden Rb- und K-Verbindungen. Beispiele: Tl_2SO_4 - Rb_2SO_4 - K_2SO_4 (PANNETIER & GAULTIER, 1966; NORD, 1974; MCGINNETY, 1972), $\text{Tl}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ (GATTOW & ZEMANN, 1958), $\text{TlCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{RbCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (GIESTER & ZEMANN, 1987; GIESTER, 1989). Es gibt aber auch viele Gegenbeispiele: Tl_2O hat eine Schichtstruktur (SABROWSKY, 1971), während Rb_2O und K_2O im Anti-Fluorit-Typ kristallisieren (ZINTL et al., 1934; HELMS & KLEMM, 1939), Tl_2CO_3 (MARCHAND et al., 1975) ist nicht isotyp mit Rb_2CO_3 , (EHRHARDT et al., 1980) oder K_2CO_3 (GATEHOUSE & LLOYD, 1973; BECHT & STRUIKMANS, 1976), usw. - Bei einseitiger Koordination spielt offenbar das "einsame Elektronenpaar" eine große stereochemische Rolle; für seine Lokalisierung aus geometrischen Argumenten vgl. VERBAERE et al. (1978).

In der Natur sind zur Zeit von Tl(I) Oxide oder Salze von Oxosäuren kaum bekannt. RADTKE (1985) gibt zwar an, daß in schwach oder partiell oxidierten, Tl-reichen Partien der Lagerstätte Carlin Tl_2O , $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Tl_2SO_4 vorkommen; detailliertere Beschreibungen fehlen jedoch bis jetzt. Das einzige gut bekannte Mineral mit Tl(III) ist zur Zeit der Avicennit, Tl_2O_3 (KARPOVA et al., 1958; RADTKE et al., 1978), welcher nach Untersuchungen an der synthetischen Substanz mit dem Bixbyit, $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$, isotyp ist (PAPAMANTELLOS, 1968); in ihm sind die Tl-Atome von sechs O-Atomen koordiniert. Der von GÖTZ et al. (1968) als Sulfat vom Tl(III) beschriebene Monsmedit ist nach ZEMANN (1993) wahrscheinlich ein völlig oder weitgehend Tl-freier Voltait.

In anderen Mineralien der Oxidationszone, die Tl eingebaut enthalten, ist die Oxidationsstufe nicht mit Sicherheit bekannt. Das gilt z.B. für den Jarosit, $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, mit seinen gelegentlich sehr hohen Tl-Gehalten (DE ALBUQUERQUE & SHAW, 1971) ebenso wie für Tl-haltige Braunsteine und marine Manganknollen (siehe oben). In letzteren ist nach GIOVANOLI & ARRHENIUS (1988) das Thallium in Schichtmanganaten und vielleicht auch im Phillipsit angereichert.

Umfangreichere Untersuchungen zur Synthese von Thalliummineralien und zur Aufklärung von Tl-haltigen Systemen unter für die Erdwissenschaften interessanten Temperatur-Druck-Bedingungen wurden erst vor etwa 15 Jahren begonnen (EDENHARTER & PETERS, 1979; MOH, 1982, 1984, 1991; SOBOTT et al., 1987;

ELHADDAD & MOH, 1992). Sie sind für die Vertiefung unseres Verständnisses für die Mineralogie dieses Elements unentbehrlich.

Danksagungen

Für Hilfe mit Literatur danke ich den Herren F. ČECH (Praha), P. ČERNÝ (Winnipeg), M. FLEISCHER (Washington), St. GRAESER (Basel) und K.H. WEDEPOHL (Göttingen), Herrn St. GRAESER darüber hinaus auch dafür, daß er mir die Ergebnisse über das Mineral Erniggliit vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt hat.

LITERATUR

- AHRENS, L.H., WILLIS, J.P., OOSTHUIZEN, C.O. (1967): Further observations on the composition of manganese nodules, with particular reference to some rarer elements. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 2169 - 2180.
- ALKIRE, R.W., VERGAMINI, P.J., LARSON, A.C., MOROSIN, B. (1984): Trithallium tetraselenophosphate, Tl_3PSe_4 , and trithallium tetrathioarsenate, Tl_3AsS_4 , by neutron time-of-flight diffraction. - *Acta Crystallogr.*, **C40**, 1502 - 1506.
- ALKIRE, R.W., LARSON, A.C., VERGAMINI, P.J., MOROSIN, B. (1985): The structures of trithallium tetraselenophosphate and trithallium tetrathioarsenate at 65 K. - *Acta Crystallogr.*, **C41**, 1709 - 1714.
- BALIĆ-ŽUNIĆ, T., ENGEL, P. (1983): Crystal structure of synthetic $PbTlAs_3S_6$. - *Z. Kristallogr.*, **165**, 261 - 269.
- BALIĆ-ŽUNIĆ, T., ŠČAVNIČAR, S. (1982): The crystal structure of rebulite, $Tl_5Sb_5As_8S_{22}$. - *Z. Kristallogr.*, **160**, 109 - 125.
- BASU, K., BORTNIKOV, N.S., MOOKHERJEE, A., MOZGOVA, N.N., TSEPIN, A.I., VYALSOV, L.N. (1983): Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India IV: a new Pb-Ag-Tl-Sb sulphosalt, rayite. - *N.Jahrb.Mineral.Monatsh.*, **1983**, 296 - 303.
- BECHT, H.Y., STRUIKMANS, R. (1976): A monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate. - *Acta Crystallogr.*, **B32**, 3344 - 3346.
- BERGER, R.A. (1987): Crookesite and sabatierite in a new light - a crystallographer's comment. - *Z. Kristallogr.*, **181**, 241 - 249.
- BROWN, K.L., DICKSON, F.W. (1976): The crystal structure of synthetic christite, $HgTlAsS_3$. - *Z. Kristallogr.*, **144**, 367 - 376.
- CAYE, R., PICOT, P., PIERROT, R., PERMINGEAT, F. (1967): Nouvelles données sur la vrbaite, sa teneur en mercure. - *Bull.Soc.fr.Mineral.Cristallogr.*, **90**, 185 - 191.
- ČERNÝ, P., MEINTZER, R.E., ANDERSON, A.J. (1985): Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. - *Canad.Mineral.*, **23**, 381 - 421.
- CHEN, T.T., SZYMAŃSKI, J.T. (1981): The structure and chemistry of galkhaite, a mercury sulfosalt containing Cs and Tl. - *Canad.Mineral.*, **19**, 571 - 581
- CRITTENDEN, M.D., CUTTITTA, F., ROSE, H.J.jr., FLEISCHER, M. (1962): Studies on manganese oxide minerals VI. Thallium in some manganese oxides. - *Amer.Mineral.*, **47**, 1461 - 1467.

- DE ALBUQUERQUE, C.A.R., SHAW, D.M. (1974): Thallium, B-O. - In "Handbook of Geochemistry" II-5 (Ed.: WEDEPOHL, K.H.) Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York.
- DICKSON, F.W., RADKTE, A.S. (1978): Weissbergite, TlSbS_2 , a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada. - Amer. Mineral., 63, 720 - 724.
- DICKSON, F.W., RADTKE, A.S., PETERSON, J.A. (1979): Ellisite, Tl_3AsS_3 , a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada, and associated sulfide and sulfosalt minerals. - Amer.Mineral., 64, 701 - 707.
- DIVJAKOVIĆ, V., NOWACKI, W. (1975): Die Kristallstruktur von Galchait $[\text{Hg}_{0,76}(\text{Cu,Zn})_{0,24}]_{12}\text{Tl}_{0,96}(\text{AsS}_3)_8$. - Z.Kristallogr., 142, 262 - 270.
- DMITRIEVA, M.T., ILYUKHIN, V.V., BOKII, G.B. (1979): Close packing and cation arrangement in the djerfisherite structure. - Soviet Physics-Crystallogr., 24, 683 - 685.
- EDENHART, A., PETERS, T. (1979): Hydrothermalsynthese von Tl-haltigen Sulfosalzen. - Z.Kristallogr., 150, 169 - 180.
- EHRHARDT, H., SCHWEER, H., SEIDEL, H. (1980): Hochdrucksynthesen einiger Carbonate mit überkritischem CO_2 . - Z.anorg.allg.Chem., 462, 185 - 198.
- EL GORESY, A., PAVIĆEVIĆ, M.K. (1988): A new thallium mineral in the Alshar deposit in Yugoslavia. - Naturwiss., 75, 37 - 39.
- ELHADDAD, M.A., MOH, G.H. (1992): The hydrothermal formation of sulphides and sulphosalts at low temperatures ($< 100^\circ$). - Mineralogy and Petrology, 46, 185 - 193.
- ENGEL, P. (1980): Die Kristallstruktur von synthetischen Parapierrotit, TlSb_5S_8 . - Z.Kristallogr., 151, 203 - 216.
- ENGEL, P., NOWACKI, W. (1984): Refinement of the crystal structure of synthetic Tl_3AsS_4 . - Croat.Chem.Acta, 57, 499 - 505.
- ENGEL, P., NOWACKI, W., BALIĆ-ŽUNIĆ, T., ŠČAVNIČAR, S. (1982): The crystal structure of simonite, $\text{TlHgAs}_3\text{S}_6$. - Z.Kristallogr., 161, 159 - 166.
- FLEET, M.E. (1973): The crystal structure and bonding in lorandite, $\text{Tl}_2\text{As}_2\text{S}_4$. - Z.Kristallogr., 138, 147 - 160.
- FORCHER, K., LOTTERMOSER, W., AMTHAUER, G. (1989): Mössbauer study of raguinite, TlFeS_2 , and thalculusite, $\text{Cu}_3\text{Tl}_2\text{FeS}_4$. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 160, 25 - 28.
- FREEDMAN, M.S., STEVENS, C.M., HORWITZ, E.P., FUCHS, L.H., LERNER, J.L., GOODMAN, L.S., CHILDS, W.J., HESSLER, J. (1976): Solar neutrinos: Proposal for a new test. - Science, 193, 1117 - 1119.
- GATEHOUSE, B.M., LLOYD, D.J. (1973): Crystal structure of anhydrous potassium carbonate. - J.Chem.Soc. Dalton, 1973, 70 - 72.
- GATTOW, G. (1957): Die Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$. - Acta Crystallogr., 10, 549 - 553.
- GATTOW, G., ZEMANN, J. (1958): Über Doppelsulfate vom Langbeinit-Typ, $\text{A}^+\text{B}^{2+}_2(\text{SO}_4)_3$. - Z.anorg.allg.Chem., 293, 233 - 240.
- GENKIN, A., SCHMIDT, S.T. (1991): Preliminary data of a new thallium mineral from the lead-zinc ore deposit Agucha, India. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 163, 256 - 258.

- GIESTER, G. (1989) : The crystal structures of $\text{Ag}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{SeO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{Me}^+ = \text{Ag}, \text{Tl}, \text{NH}_4$], four new representatives of the natrochalcite-type, with a note on natural natrochalcite. - *Z.Kristallogr.*, 187, 239 - 247.
- GIESTER, G., ZEMANN, J. (1987): The crystal structure of the natrochalcite-type compounds $\text{Me}^+\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{zO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{Me}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $z = \text{S}, \text{Se}$], with special reference to the hydrogen bonds. - *Z.Kristallogr.*, 179, 431 - 442.
- GIOVANOLI, R., ARRHENIUS, G. (1988): Structural chemistry of marine manganese and iron minerals and synthetic model compounds. - In: "The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean" (Eds.: HALBACH, P., FRIEDRICH, G., VON STACKELBERG, U.) Ferdinand Enke: Stuttgart. Pp. 20 - 37.
- "GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE", 8. Aufl., System Nummer 38: Thallium, Lieferung 1 (1939)- Verlag Chemie; Berlin.
- GOSTOJIĆ, M. (1980): Die Kristallstruktur von synthetischem Ellisit, Tl_3AsS_3 . - *Z.Kristallogr.*, 151, 249 - 254.
- GÖTZ, A., MIHALKA, S., IONIȚA, I., TOTH, Z. (1968): Monsmedit, ein neues Thalliummineral aus Baia Sprie (Rumänisch). - *Rev. Minelor*, 19, 154 - 159.
- GRAESER, S. (1965): Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales. - *Schweiz. Mineral.Petrogr.Mitt.*, 45, 597 - 795.
- GRAESER, S. (1992): Binn - Tal der Mineralien. - *Naturhist. Museum Basel*.
- GRAESER, S., SCHWANDER, H. (1992): Edenharterit ($\text{TlPbAs}_3\text{S}_6$): a new mineral from Lengenbach, Binntal (Switzerland). - *Eur.J.Mineral.*, 4, 1265 - 1270.
- GRAESER, S., SCHWANDER, H., WULF, R., EDENHARTER, A. (1992): Erniggliit ($\text{Tl}_2\text{SnAs}_2\text{S}_6$), a new mineral from Lengenbach, Binntal (Switzerland): description and crystal structure determination based on data from synchrotron radiation. - *Schweiz.Mineral.Petrogr.Mitt.*, 72, 293 - 305.
- GRUZDEV, V.S., STEPANOV, V.I., SHUMKOVA, N.G., CHERNITSOVA, N.M., YUDIN, R.N., BRYZGALOV, I.A. (1972): Galkhait (HgAsS_2), ein neues Mineral aus Arsen-Antimon-Quecksilberlagerstätten der U.d.S.S.R. (Russisch). - *Dokl.Akad.Nauk SSSR*, 205, 1194 - 1197.
- HEINRICHS, H., SCHULZ-DOBRICK, B., WEDEPOHL, K.H. (1980): Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. - *Geochim.Cosmochim.Acta*, 44, 1519 - 1533.
- HELMS, A., KLEMM, W. (1939): Die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsium-Oxyd. - *Z.anorg.allg.Chem.*, 242, 33 - 40.
- HEYDEMANN, A. (1969): Tables. - In: "Handbook of Geochemistry" I. (Ed.: WEDEPOHL, K.H.) Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York. Pp. 376 - 412; bes. pp. 388 - 392.
- HOFMANN, B.A. (1990): Reduction spheroids from northern Switzerland: Mineralogy, geochemistry and genetic models. - *Chemical Geology*, 81, 55 - 81.
- HUMMEL, W., ARMBRUSTER, T. (1987): Tl^+ , Pb^{2+} , and Bi^{3+} bonding and ordering in sulfides and sulfosalts. - *Schweiz.Mineral.Petrogr.Mitt.*, 67, 213 - 218.
- IKRAMUDDIN, M., BESSE, L., NORDSTROM, P.M. (1986): Thallium in the Carlin-type gold deposits. - *Appl.Geochem.*, 1, 493 - 502.

- JANKOVIĆ, S. (1982): Yugoslavia. - In: "Mineral deposits of Europe" Vol. 2 "Southeast Europe" (Eds.: DUNNING, F.W., MYKURA, W., SLATER, D.) "Institution of Mining and Metallurgy" and "Mineralogical Society": London. pp. 143 - 202; bes. p. 185.
- JANKOVIĆ, S. (1988) : The Allchar Tl-As-Sb deposit, Yugoslavia, and its specific metallogenetic features. - Nucl.Instr.Meth.Phys.Research, A271, 286.
- JANKOVIĆ, S.R. (1993): Metallogenetic features of the Alšar epithermal Sb-As-Tl-Au deposit. - N.Jahrb.Mineral.Abh. (im Druck).
- JANKOVIĆ, S., LE BEL, L. (1976): Le thallium dans le minerai de Bözcukur près Kitahya, Turquie. - Schweiz.Mineral.Petrograph.Mitt., 56, 69 - 77.
- JEŽEK, B., (1913): Vrbait, ein neues Thalliummineral von Allchar in Macedonien. - Z.Krystallogr., 51, 365 - 378.
- JOHAN, Z. (1987): La crookesite, $TlCu_7Se_4$: nouvelles données et isotypie avec $NH_4Cu_7S_4$. - C.R.Acad.Sc. Paris, 304, Série II, 1121 - 1122.
- JOHAN, Z., KVAČEK, M. (1971): La bukovite, $Cu_{3+x}Tl_2FeSe_{4-x}$, une nouvelle espèce minérale. - Bull.Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 94, 529 - 533.
- JOHAN, Z., MANTIENNE, J., PICOT, P. (1974): La routhierite, $TlHgAsS_3$, et la laffittite, $AgHgAsS_3$, deux nouvelles espèces minérales. - Bull.Soc.fr.Minéral.Cristallogr., 97, 48 - 53.
- JOHAN, Z., PICOT, P., HAK, J., KVAČEK, M. (1975): La parapierrotite, un nouveau minéral thallifère d'Allchar (Yougoslavie). - Tschermaks Mineral. Petrogr.Mitt., 22, 200 - 220.
- JOHAN, Z., MANTIENNE, J., PICOT, P. (1981): La chabournéite, un nouveau minéral thallifère. - Bull.Minéral., 104, 10 - 15.
- KANISHCHEVA, A.S., KUZNETSOV, V.G., LAZAREV, V.B., TARASOVA, T.G. (1978): Crystal structure of $RbSbS_2$. - J. Structural Chemistry, 18, 849 - 851.
- KARPOVA, X.N., KONKOVA, E.A., LARKIN, E.D., SAVELEV, V.F. (1958): Avicennit, ein neues Mineral (Russisch). - Dokl.Akad.Nauk Usbek.S.S.R., 1958, No.2, 25 - 26.
- KARUP-MØLLER, S. (1978): Primary and secondary ore minerals associated with cuprostibite. - Bull. Grønlands Geol. Unders., 126, 23 - 45.
- KETELAAR, J.A.A., GORTER, E.W. (1939): Die Kristallstruktur von Thallosulfid (Tl_2S). - Z.Kristallogr. 101, 367 - 375
- KLEPP, K., BOLLER, H. (1978): Ternäre Thallium-Übergangsmetall-Chalcogenide mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur. - Monatsh. Chemie, 109, 1049 - 1057.
- KLEPP, K., BOLLER, H. (1979): Die Kristallstruktur von $TlFeSe_2$ und $TlFeS_2$ (Synthetischer Raguinit). - Monatsh. Chemie, 110, 1045 - 1055.
- KOVALENKER, V.A., LAPUTINA, I.P., EVSTIGNEVA, T.L., IZOITKO, V.M. (1976): Thalcusit, $Cu_{3-x}Tl_2Fe_{1+x}S_4$, ein neues Sulfid des Thalliums aus den Kupfer-Nickel-Erzen der Thalnakh-Lagerstätte (Russisch). - Zap.Vses. Mineral.Obshch., 105, 202 - 206.
- KOVALENKER, V.A., LAPUTINA, I.P., SEMENOV, E.I., EVSTIGNEVA, T.L. (1978): Kalihaltiger Thalcusit aus dem Ilimaussaq-Massiv und neue Daten über Chalcothallit (Russisch). - Dokl.Akad.Nauk SSSR, 239, 1203 - 1206.
- KŘEHLÍK, F. (1913): Chemische Untersuchung des Vrbaits. - Z. Krystallogr., 51, 379 - 383.

- KRENNER, J. (1894): Lorandit, ein neues Mineral (Ungarisch). - Mat.Termés.Ért., 12, 473.
- KRENNER, J.S. (1895): Lorandit, eine neues Thalliummineral aus Allchar, Mazedonien. (Ungarisch.) - Mat.Termés.Ért., 13, 258 - 263.
- KUEHN, C.A., ROSE, A.W. (1992): Geology and geochemistry of wall-rock alteration in the Carlin gold deposit, Nevada. - Econom.Geology, 81, 1697 - 1721.
- KVAČEK, M. (1973): Selenides from the uranium deposits of western Moravia, Czechoslovakia. Part I. Berzelianite, umangite, eskebornite. - Acta Univ. Carolinae - Geologica, 1973, 23 - 36.
- LAURENT, Y., PICOT, P., PIERROT, R., PERMINGEAT, F., IVANOV, T. (1969): La raguinite, $TlFeS_2$, une nouvelle espèce minérale et le problème de l'allcharite. - Bull.Soc.fr.Minéral.Cristallogr., 92, 38 - 48.
- LEE, A.G. (1971): The Chemistry of Thallium. - Elsevier: Amsterdam - London - New York.
- LI JULING (1992): The Tl-Zn-S and Tl-Cd-S systems in comparison with the Tl-Hg-S system. - Intern.Symp. Thallium Chemisty, Geochemistry, Mineralogy, Ores and Environmental Problems. - Abstract Book and Programme. Univ. Belgrade. p. 35.
- LIPSON, H., STOKES, A.R. (1941): Structures of thallium. - Nature, 148, 437.
- MACKOVICKÝ, E., JOHAN, Z., KARUP-MØLLER, S. (1980): New data on bukovite, thalcosite, chalcotallite and rohaite. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 138, 122 - 146.
- MAN, L.I. (1970): Determination of the structure of Tl_2S by the electron diffraction method. - Soviet Physics-Crystallography, 15, 399 - 403.
- MANDARINO, J.A. (1992): New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names International Mineralogical Association. - Eur.J.Mineral., 4, 1421 - 1428.
- MARCHAND, R., PIFFARD, Y., TOURNOUX, M. (1975): Structure cristalline de Tl_2CO_3 . - Canad.J.Chem., 53, 2454 - 2458.
- MCGINNÉTY, J.A. (1972): Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate: the effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths. - Acta Crystallogr., B28, 2845 - 2852.
- MOH, G.H. (1982): Applied experimental ore petrology. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 144, 291 - 342 (Mit Beiträgen zahlreicher Autoren).
- MOH, G.H. (1984): Sulfosalts: Observations and mineral descriptions, experiments and applications. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 150, 25 - 64 (Mit Beiträgen zahlreicher Autoren).
- MOH, G.H. (1991): Thallium and gold: Observations and experimental contributions to mineralogy, geochemistry and crystal chemistry. - N.Jahrb.Mineral. Abh., 163, 197 - 270 (Mit Beiträgen zahlreicher Autoren).
- NAGL, A. (1979): The crystal structure of a thallium sulfosalt, $Tl_8Pb_4Sb_{21}As_{19}S_{68}$. - Z.Kristallogr., 150, 85 - 106.
- NORD, A.G. (1974): Low-temperature rubidium sulphate. - Acta Crystallogr., B30, 1640 - 1641.
- NORDENSKIÖLD, A.E. (1866): Untersuchung von Selenmineralien aus Skrikerum. (Schwedisch). - Ak.Stockholm, Öfv., 23, 361 - 367.

- NOWACKI, W., BAHEZRE, C. (1963): Die Bestimmung der Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde. - Schweiz.Mineral.Petrogr.Mitt., 43, 407 - 411.
- NOWACKI, W., EDENHARTER, A., ENGEL, P., GOSTOJIĆ, M., NAGL, A. (1982): On the crystal chemistry of some thallium sulphides and sulphosalts. - In: "Ore Genesis. The State of the Art" (Eds.: AMSTUTZ, G.C. et al.) Springer-Verlag: Berlin - Heidelberg - New York. Pp. 689 - 704.
- OHMASA, M., NOWACKI, W. (1971): The crystal structure of vrbaite, $Hg_3Ti_4As_8Sb_2S_{20}$. - Z.Kristallogr., 134, 360 - 380.
- PANNETIER, G., GAULTIER, M. (1966): Structure cristalline de la forme "basse température" du sulfate de thallium(I). $Tl_2SO_4(I) \beta$. - Bull.Soc.chim.France, 1966, 3336 - 3341.
- PAPAMANTELOS, P. (1968): Verfeinerung der Tl_2O_3 -Struktur mittels Neutronenbeugung. - Z.Kristallogr., 126, 143 - 146.
- PAŠAVA, J., PERTLIK, F. STUMPFL, E.F., ZEMANN, J. (1989): Bernardite, a new thallium arsenic sulphosalt from Allchar, Macedonia, with a determination of the crystal structure. - Mineral.Mag., 53, 531 - 538.
- RADTKE, A.S. (1985): Geology of the Carline Gold Deposit, Nevada. - U.S.Geol. Survey Prof. Paper 1267. U.S.Gov. Printing Office: Washington.
- RADTKE, A.S., DICKSON, F.W. (1975): Carlinite, Tl_2S , a new mineral from Nevada. - Amer.Mineral., 60, 559 - 565.
- RADTKE, A.S., PERCIVAL, T.J. (1992): Thallium in the elemental suite of arsenic-antimony-mercury in sedimentary rock-hosted, disseminated replacement gold deposits. - Int. Symp. Thallium Chemistry, Geochemistry, Mineralogy, Ores and Environmental Problems. Abstract Book and Programme. Univ. Belgrade., Pp. 24 - 25.
- RADTKE, A.S., TAYLOR, C.A., DICKSON F.W., HEROPOULOS, C. (1974): Thallium-bearing orpiment, Carlin gold deposit, Nevada. - J.Research U.S.Geol. Survey, 2, 341 - 342.
- RADTKE, A.S., DICKSON, F.W., SLACK, J.F. (1978): Occurrence and formation of avicennite, Tl_2O_3 , as a secondary mineral at the Carlin gold deposit, Nevada. - J. Research U.S. Geol. Survey, 6, 241 - 246.
- REY, N., JUMAS, J.C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. (1983): Sur les composés III-V-VI: Étude structurale du disulfure d' antimoine et de thallium, $TlSbS_2$. - Acta Crystallogr., C39, 971 - 974.
- RUDASHEVSKII, N.S., KARPENKOV, A.M., SHIPOVA, G.S., SHISHKIN, N.N., RYABIKIN, V.A. (1979): Thalfenisit, das Thallium-Analogon zu Djerfisherit. (Russisch). - Zap.Vses.Mineral.Obshch., 108, 696 - 701.
- SABROWSKY, H. (1971): Zur Darstellung und Kristallstruktur von Tl_2O . - Z. anorg.allg.Chem., 381, 266 - 279.
- SEELIGER, E. (1954): Ein neues Vorkommen von Hutchinsonit in Wiesloch in Baden. - N.Jahrb.Mineral.Abh., 86, 168 - 178.
- SEMENOV, E.I., SØRENSEN, H., BESSMERTNAYA, M.S., NOVOROSSOVA, L.E. (1967): Chalcotallite, a new sulphide of copper and thallium from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. - Medd. Grønland, 181, No.5, 13 - 26.

- SHANNON, R.D., (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. - Acta Crystallogr., A32, 751 - 767.
- SMITH, G.F.H., PRIOR, G.T. (1907): Red silver minerals from the Binnenthal, Switzerland. - Mineral.Mag., 14, 283 - 307.
- SOBOTT, R.J., KLAES, R., MOH, G.H. (1987): Thallium-containing mineral systems. Part I: Natural assemblages of Tl-sulfosalts and related laboratory experiments. - Chem.Erde, 47, 195 - 218.
- TAKÉUCHI, Y., GHOSE, S., NOWACKI, W. (1965): The crystal structure of hutchinsonite, $(\text{Tl,Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$. - Z.Kristallogr., 121, 321 - 348.
- TANI, B.S. (1977): X-ray study of $\text{K}_6\text{LiFe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, a djerfisherite-like compound. - Amer.Mineral., 62, 819 - 827.
- VERBAERE, A., MARCHAND, R., TOURNOUX, M. (1978): Localisation du doublet solitaire dans les composés oxygénés cristallisés du thallium I. - J. Solid State Chem., 23, 383 - 390.
- WACKER, K., BUCK, P. (1980): X-ray investigations of thallium-antimony selenide TlSbSe_2 . - Mat.Res.Bull., 15, 1105 - 1111.
- WACKER, K., SALK, M., DECKER-SCHULTHEISS, G., KELLER, E. (1991): Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung TlSbSe_2 . - Z.anorg. allg.Chem., 606, 51 - 58.
- WEISSBURG, B.G. (1969): Gold-silver ore-grade precipitates from New Zealand thermal waters. - Econ. Geology, 64, 95 - 708.
- WILSON, J.R., ROBINSON, P.D., WILSON, P.N., STANGER, L.W., SALMON, G.L. (1991): Gillulyite, $\text{Tl}_2(\text{As,Sb})_8\text{S}_{13}$, a new thallium arsenic sulfosalt from the Mercur gold deposit, Utah. - Amer.Mineral., 76, 653 - 656.
- ZEMANN, J. (1973): Der Stukturtyp des Bukovits. - Österr.Akad. Wiss., Math. naturwiss.Kl., Anzeiger, 110, 126 - 128.
- ZEMANN, J. (1993): What is monsmelite? - Romanian J.Mineral., 76, 97 - 98.
- ZINTL, E., HARDER, A., DAUTH, B. (1934): Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums. - Z.Elektrochem., 40, 588 - 593.