Beiträge zur Charakteristik der Erzlagerstätte von Littai in Krain.

Von A. Brunnlechner.

Wenige Jahre sind verflossen, seit das Bleierzvorkommen nächst Littai, welches schon seit Langem bekannt und beschürft war, neuerlich Gegenstand bergbaulicher Thätigkeit geworden und nunmehr durch ausgedehnte Aufschlüsse zu erhöhter Bedeutung gelangt ist.¹)

Auf einer nach Krain unternommenen Excursion hatte ich im Vorjahre Gelegenheit, den Bergbau zu befahren; es schien mir hiebei von Interesse, den eigenartigen Charakter dieser Lagerstätte näher zu studiren und soll vorliegende Skizze die diesbezüglich gewonnenen Re-

sultate zum Ausdrucke bringen.

Südwestlich des am Saveflusse liegenden Oertehens Littai erhebt sich in dessen unmittelbarer Nähe der Erzberg (450 Meter über dem Meere). Das erzführende Gestein, Sandstein der Carbonformation, streicht NW bis SO und zwar durchschnittlich 20^h bis 20¹/₂^h, es fällt flach bis

tonnlägig (18 bis 35°) in NO.

Der Sandstein mit quarzigem Bindemittel ist grau gefärbt und zeigt Uebergänge in feinkörnigen Sandsteinschiefer einerseits, andererseits in grobkörnigen Sandstein mit Conglomerat. Der unmittelbare Hangendsandstein der Lagerstätte ist ein feinkörniger, lichtgrauer, Baryt und Pyrit, untergeordnet etwas Glimmer führender Sandstein; im Hangenden erscheinen dann Schieferthon mit "aufgelösten" Sandsteinpartien und dunkler bituminöser Schieferthon. Im Liegenden tritt erst "aufgelöster" lichtgrauer Sandstein, dann fein- und grobkörniges Conglomerat, endlich fester dunkler glimmerreicher Sandstein auf.

An manchen Stellen führt das Gestein zahlreiche concretionäre

Einschlüsse mit Resten kohliger Substanz.

Petrefacte sind bisher in Littai nicht gefunden worden, was wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben sein dürfte, dass der Sandstein der Erhaltung der Form eingeschlossener organischer Reste nicht günstig ist. Als Liegendeinlagerung ist ein absätziges Anthracitvorkommen mehrfach nachgewiesen, die Kohle zeigt hochgradig metamorphisches Ansehen.

¹⁾ Littai erzengte im Jahre 1883 21.500 Metercentner Blei.

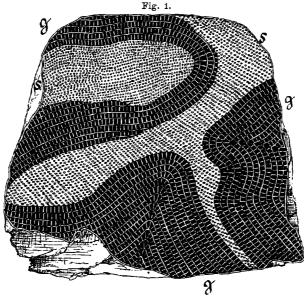
Die Erzaufschlüsse am Erzberge erstrecken sich auf eirea 600 Meter nach dem Streichen und 160 Meter nach dem Verflächen; das Erzvorkommen setzte aber gegen Ost über das Kekathalgehänge, wo durch alte und neue Aufschlüsse Erze constatirt sind, fort. Zahlreiche Dislocationsspalten mit sehr differentem Fallen und Streichen durchsetzen und verwerfen die Lagerstätte.

Nach freundlichen Mittheilungen des Herrn Bergrath Seeland bewegen sich die Baue am Erzberg zwischen 230 Meter (Savestollen) und 380 Meter (Wetterschacht) Seehöhe.

Das bedeutendste Erzmittel ist dem Gesteine parallel eingelagert, jedoch sind solche auch in schiefwinkelig auf die Schichten des Sandsteins niedersetzenden Klüften — also gangartig auftretend nachgewiesen, wodurch diese Lagerstätte mit jenen von Wallerfangen und St. Avold bei Saarlouis¹), mit welchen sie auch in Bezug auf die Erzvertheilung Aehnlichkeit zeigt, in ein gewisses verwandtschaftliches Verhältniss tritt; hier wie dort muss man annehmen, dass die Kluftfüllung von dem erzführenden Schichtenniveau des Sandsteines aus stattgefunden hat.

Das wichtigste Erz — Galenit — tritt innerhalb des zwei bis drei, ausnahmsweise auch bis fünf Meter mächtigen Niveaus derb und eingesprengt auf.

In derben Erzen ordnen sich die Körner krystallinischer Aggregate zu mehr weniger ebenen Lagen, oft fügen sie sich zu krummschaligen Muggeln (Fig. 1), deren Schalen eine thonige, eisenkiesreiche

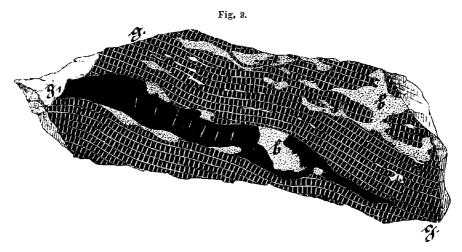


 $g = \text{Galenit}; \ s = \text{kiesiger Schieferthon mit Galenitk\"{o}rnchen und Baryt.}$

Galenitkörnehen umschliessende und barythältige Masse trennt und umgibt; solche Derberze vereinigen sich zuweilen zu Nestern und ausgedehnteren lagerartigen Anhäufungen.

¹⁾ Dr. A. v. Groddeck, Lehre von den Lagerstätten der Erze.

Eine Eigenthümlichkeit der Erze mit Blätterstructur ist es, dass sich zwischen den einzelnen wenige Millimeter starken Lagen (Fig. 2)



 $q = \text{k\"{o}rniger Galenit}; \ g_1 = \text{feink\"{o}rniger Galenit}; \ b = \text{Baryt}; \ h = \text{Hohlr\"{a}ume}.$

kleine, meist leere Hohlräume einschieben, welchen von fortgelösten Schwefelmetallen herrühren dürften, da deren Zersetzungsproducte — Limonit, Malachit und Azurit — die Wandungen mancher solcher Cavernen auskleiden. Sehr deutlich ist an diesem Querbruche die Verdrängung des Galenites durch Baryte zu beobachten.

Galenit bildet aber auch fein- und grobkörnige Einsprengungen. Schmale Schnürchen durchsetzen oft gemeinsam mit Eisenkies und Zinnober derben Baryt; letzterenfalls tritt jedoch Chalkopyrit, ein steter Begleiter der derben Vorkommen, nach dem mir zur Verfügung stehenden Beobachtungsmateriale, nicht in die Association; welcher Umstand für die Bestimmung der Altersfolge der Minerale, wie später gezeigt werden soll, von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

Von anderen Mineralien der Lagerstätte sind zu nennen:

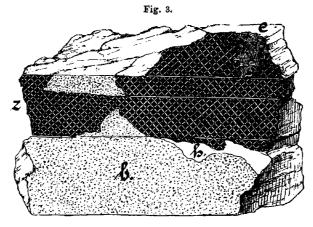
Chalkopyrit, derb mit Galenit in dünnen Schnürchen und kleinen derben Partien; als Einschluss mit derben Bournonit oder für sich in Baryt.

Mit Chalkopyrit finden sich häufig die Kupfercarbonate, seltener auch Covellin, letzterer als russähnlicher Anflug in Rissen des Chalkopyrites, dieser mit Limonit eingeschlossen in Baryt; auch als erdige, tiefblaue, schwarz oder grünlichschwarz gefärbte Partien (ein Gemenge von CuS mit Cu_2S), die wohl auch Partikel von Galenit umschliessen, zuweilen gesellt sich feinkörniger Eisenkies zu.

Bournonit, derb, besonders peripherisch um den in Baryt eingeschlossenen Chalkopyrit gebildet.

Eisenkies, als Pyrit häufig, auch als Markasit, derb und eingesprengt; als körnige Einsprengung imprägnirt er Sandstein, Baryt und Quarz; in dünnen Schnürchen lagert er auch zwischen den Lamellen der Derberze. Gemeinsam mit Zinnober, sowie auch für sich,

bemerkt man stellenweise Eisenkies als Verdränger des Baryts (Fig. 3).

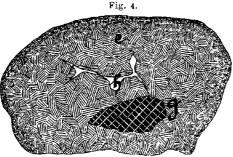


z = Zinnober; e = Eisenkies; b = Baryt; h = Hohlräume.

Bemerkenswerth ist derber Pyrit in concretionären Knollen, welche partiell strahliges Gefüge pseudomorph nach Markasit besitzen, seltener aber deutliche rhombische Krystallformen — letztere zuweilen nächst individualisirten Pyritpartien mit der mehr weniger deutlich erkennbaren Gestalt $^{1}/_{2}$ ($\infty 0n$). $\infty 0\infty$ zeigen.

Im Querbruche solcher — oft mehr als faustgrosser Eisenkiesmuggeln sieht man regellos verzweigte Hohlräume, die nicht selten mit Kryställehen von Zinnober oder Baryt oder drusigen Ueberzügen beider besetzt sind.

Ein interessantes Vorkommen zeigt (Fig. 4) concretionärer Eisen-



Eisenkiesconcretion mit Galenitkern. $y = \text{k\"{o}}\text{rniger}$ Galenit; c = Eisenkies; $h = \text{Hohlr\"{a}}\text{ume}$.

kies, als dessen Centrum ein krystallinisches Aggregat von Galeniterscheint; auf den scharf conturirten Kern folgen strahlige Partien, zwischen welchen die oberwähnte Pyritcombination erkannt wird; die Peripherie schliesst mit concentrischen, feinkörnigen Schalen; in kleinen, offenen Hohlräumen sieht man Zinnober und Barytkryställchen als Nachkömmlinge der ursprünglichen Eisenkiesbildung; die Baryt- und

Zinnobersolution drang vom Umfang her durch sichtbare feine Risse ein, auf deren Flächen röthlich weisse Absätze zurückblieben. Eisenkies in aufsitzendem Kryställehen und den nach ihm gebildeten Hämatit findet man in den Cavernen aufgelösten Barytes in Gemeinschaft krystallisirten Cerussites.

Aus der Paragenese des Eisenkieses lässt sich erkennen, dass dieser jünger als Galenit und jünger als Baryt ist.

[5]

Zinnober, krystallinisch und in faserigen, auch körnigen Aggregaten, fast immer von Eisenkies begleitet: Krystalle zuweilen von ansehnlicher Grösse (∞ R . R . - m R > 0 R) auf Baryt; kleinere Krystalle häufiger auf derbem Eisenkies, auf Baryt und Galenit. Körnig beobachtet man Zinnober mit Eisenkies als Verdränger des Barytes (Fig. 4), einzelne Blätter desselben werden von der vordringenden Zinnobersolution successive gelöst und die Verdrängungssubstanz in den entstehenden Hohlräumen abgesetzt.

Nachdem aus dem Erscheinen von Zinnoberkrystallen auf Eisenkies erstere als jünger erkannt werden, andererseits beide Minerale nebeneinander als Verdränger des Barytes beobachtet werden, so ist es nicht ausgeschlossen, dass erst Baryt von Eisenkies, dann dieser von Zinnober verdrängt wurde.

Merkur findet man auf Klüftchen von Baryt mit Zinnober-Krystallen, in den Riefen und treppenförmigen Vertiefungen dieser, sowie in Zwischenräumen krystallinischer Aggregate, endlich auch auf Klüftchen mit Eisenkies und Zinnober imprägnirten Barytes.

Hämatit, nach Eisenkies auf cavernösem Baryt, in Form thoniger Krusten oder zonenweise in die Masse des letzteren eindringend; auch körniger Rotheisenstein mit Eisenkies und Baryt.

Limonit, in löcherigen, mehr weniger compacten Massen, wie auch in zarten, stalactitischen Gebilden, häufig in Begleitung von Eisenkies, nahe dem Ausgehenden für sich, oft mit Baryt, und zwar als Einschluss desselben, aber auch diesen einschliessend. Cerussit wird sowohl von stalactitischen Limonitgebilden eingeschlossen, als auch in dünnen Krusten von dessen Substanz überzogen.

Wad, als erdiger Einschluss in Baryt, dieser im nächsten Bereiche in Baryterde umgewandelt.

Kleine Kryställehen von Quarz bilden mit Barytkrystallen Drusen auf Klüften des Sandsteines; auch derb cavernös.

Eine äusserst häufige Erscheinung ist Baryt; fast überall findet er sich mit den Erzen, erfüllt Hohlräume in Galenit (Fig. 2), breitet sich an den Contactflächen der Galenitlagen aus, erfüllt feine Risse, die letztere durchsetzen, oder überzieht Spaltungsflächen mit seiner Substanz.

Baryt bildet späthige Massen; auch derb körnig; selten weiss, meist grau, gelbbraun, braun oder engelroth gefärbt, tritt er im Sandsteine auf und umschliesst Galenit, Cerussit, Chalkopyrit, Bournonit, Eisenkies, Limonit, Wad und Zinnober. Seltener sind faserige Aggregate.

Die Krystalle zeigen zuweilen vielflächige Formen, die v. Zepharovich¹) näher bestimmte. Der Baryt erscheint häufig zerstört, ein grosslückiges Zellwerk rücklassend, innerhalb welchem Cerussit, Eisenkies, Limonit, Hämatit oder Reste von zersetztem Galenit und Chalkopyrit anzutreffen sind.

Cerussit, in mitunter prachtvollen Drusen und Gruppen seidenglänzender säulenförmiger Individuen, diese von den drei Pinakoiden begrenzt, zu polysynthetischen Formen zusammentretend.²) Die Krystalle sitzen auf zerstörtem Baryt, auf Barytbreccien oder sind eingewachsen

¹⁾ Lotos 1880, miner. Notizen.

²) Lotos 1880, miner. Notizen.

mit Baryt in Sandstein; seltener mit Zersetzungsproducten des Bournonites.

Ausser den bereits genannten Mineralen wurden noch beobachtet: Anglesit, in kleinen Kryställehen eingeschlossen in derbem Galenit, Pyromorphit auf Zinnober, Witherit, Sphärosiderit, Keramohalit, Allophan, Pyrolusit und Psilomelan. Als Minerale, die nach der Art ihres Vorkommens zur Bildung der Bleierzlagerstätte wahrscheinlich nicht in directer Beziehung stehen, sind noch zu nennen: Blende, Siderit, Calcit und Arragonit auf sehmalen Gängehen.

Bildung der ersten Galenitgeneration.

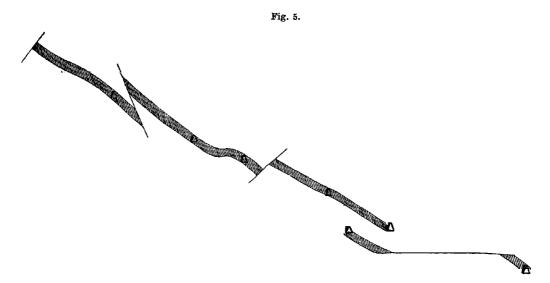
Schon aus der Betrachtung der Erze selbst ergeben sich sehr charakteristische Merkmale für die Genesis der primären Lagerstätte. Die lagenweise Anordnung der Galenitpartikel, die eigenthümliche Art von kleinen Rissen in den Erzlagen sind diesbezüglich sehr bezeichnend. Es zeigen sich (Fig. 2) innerhalb derber Galenitpartien — besonders in feinkörnigen Erzen — parallele, nur durch die Mächtigkeit einer Lage gehende Klüftchen, welche, zur Schichtung senkrecht stehend, in ihrer Mitte am weitesten geöffnet sind, sie schliessen sich nach beiden Seiten vor Erreichung der nächsten Contactflächen wieder vollkommen, tragen sonach den Charakter von Austrocknungsspalten an sich; es sind deshalb die Galenitlagen keineswegs als Gangulmbelege aufzufassen. Beachtet man ferner, dass die ursprüngliche Lagerstätte keine besondere Mannigfaltigkeit der Ausfüllung und keine symmetrischen Structuren zeigt, dass Galenit nicht in Krystallen auftritt, und erwägt man, dass der Lagerstätte bei verhältnissmässig constantem Streichen der fast durchweg klastische Gebilde führenden Schichten und bei mässiger Mächtigkeit Niveaubeständigkeit zugesprochen werden muss, dass endlich Hangend und Liegend sich durch Glimmerführung petrographisch unterscheiden, so folgt daraus, dass die Lagerstätte als ein Flötz mit linsen- und nesterförmigen Erzeinschlüssen, und wegen der nachgewiesenen Niveaubeständigkeit als ein Ausscheidungsflötz anzusehen ist.

Durch spätere Schichtenhebung, Spaltenbildung und Dislocationen der Flötztheile, durch Hinzutritt neuer Agentien und der in Folge dessen eingeleiteten Umbildung ihrer Ausfüllung gewann die Lagerstätte ein verändertes Ansehen. Die Erze wurden zum Theil mobilisirt und in der Nähe stellenweise auch in Klüften wieder abgesetzt; derlei Erscheinungen sind bei älteren Flötzen und Lagern 1) nicht selten, sie dürfen aber nicht als für den ursprünglichen Lagerstättencharakter massgebende Factoren angesehen, sondern dieser muss vielmehr nach Erwägung aller sich darbietenden Bestimmungsmittel beurtheilt werden.

Wie schon eingangs bemerkt, konnte die erzige Ausfüllung nicht von den Klüften aus erfolgt sein; diesfalls würde der Sandstein bei dessen gleicher Beschaffenheit und Aufnahmstähigkeit sicherlich in mehreren Niveaus eine ausgedehntere Anreicherung erfahren haben, wie dies im Abbauniveau der Fall ist, und müsste sich die Adelsführung doch vorzüglich zunächst den Klüften entwickelt haben.

¹⁾ Lotos, 1884, miner. Notizen.

Auf Grund der berührten geologischen und paragenetischen Verhältnisse lässt sich die Bildung und Veränderung der Erzlagerstätte annehmen wie folgt: Blei und Kupfer wurden unter dem Einflusse reichlicher Kohlensäurebildung aus kieseligem Maternalgestein, in welchem diese Metalle als Silicate vorhanden gewesen sein mochten, gelöst und unter Abscheidung von Kieselsäure in Bicarbonate umgewandelt. Lösungen schwefelsaurer Erden und Alkalien setzten die Bicarbonate in Sulfate um, während sie selbst sich in Carbonate verwandelten. Die Bildung der Metallsulfate lässt sich auch aus präexistirenden Schwefelmetallen denken. Die auf die eine oder andere Weise entstandenen Blei- und Kupfersulfatlösungen wurden durch die aus der Liegendkohle sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe, vielleicht



Skizze der Verwerfungen im westlichen Revier.

zum Theil auch durch gleichzeitig eingeschwemmte organische Substanzen, die unter den gegebenen Verhältnissen als vorhanden gedacht werden können, reducirt.

Nimmt man Lösungen von Alkalisulfaten an, so sind gleichzeitig auch die Bedingungen zur Bildung von Lebern gegeben, deren Zersetzung durch freie aus der in Bildung begriffenen Kohle entwickelten Kohlensäure, Schwefelwasserstoff ergeben konnte. Das absätzige Vorkommen der Erze entspricht dem sporadischen Auftreten der Liegendkohle, an welcher, nebst vielleicht noch anderen organischen Resten, die Entwicklung der reducirenden, vielleicht auch der auflösenden Agentien geknüpft war.

Dort, wo es an reducirenden Substanzen innerhalb der sich bildenden Sedimente mangelte, waren es nur die aus dem Liegenden aufströmenden leichten Kohlenwasserstoffe, welche die Erzpräcipitationen veranlassten, nachdem diese Gase aber stellenweise schwer passirbare Thonlagen vorfanden, die ihren Weg modificirten, so hing auch von der Vertheilung dieser der Wechsel von tauben und erzführenden Gesteinspartien, also die Absätzigkeit des Auftretens der Erze ab. Dass auch die Stagnation der Reductionsgase durch Thonlagen innerhalb des erzführenden Niveaus local einen die Präcipitation fördernden Einfluss haben konnte, lässt sich nicht ganz zurückweisen. Die primären Metallniederschläge enthalten neben Blei und Kupfer geringe Mengen von Antimon, Arsen und Silber.

Das Vorkommen des thonigen Sphärosiderites ist unter den obwaltenden Umständen unschwer zu erklären. Kohlenwasserstoffe vermögen Eisenoxydsilicat — ein Verwesungs- und Zersetzungsproduct pflanzlicher Reste — in Eisenoxydulsilicat überzuführen und dieses kann schliesslich durch die sich hierbei bildende Kohlensäure in Eisencarbonat umgewandelt werden. Bei der Gegenwart schwefelsaurer Alkali und Erdensalze, reducirender Agentien und Eisencarbonat unterliegt auch die Erklärung der primären Eisenkiesbildungen, welche nur im untergeordneten Masse, beschränkt durch die geringen Mengen vorhandener Alkali und Erdensulfate erfolgen konnten, keiner besonderen Schwierigkeit.

Als einer zweiten Bildungsperiode angehörig, müssen jene Veränderungen bezeichnet werden, die durch das Auftreten des Barytes charakterisirt sind. Schon bei Betrachtung der paragenetischen Erscheinungen konnte festgestellt werden, dass die Bildung von Baryt jener des Galenites folgte. Die Barytsolutionen traten im absteigenden Strome als Bicarbonate in die Lagerstätte; mitgebrachte Alkalicarbonate und Sauerstoff oxydirten die Sulfide des Bleics und Kupfers zu Sulfaten, die sich mit Barytearbonat in Carbonate und Barytsulfat umsetzten. Aus dieser Periode stammt die grosse Zahl jener Vorkommen, welche Baryt als Verdränger des Galenites (Fig. 2), welche Einschlüsse von derben Erzen, von aufgelösten Sandsteinpartien in Baryt und Achnliches zeigen. Dass aus den neugebildeten Carbonaten des Bleies und Kupfers wieder Sulfide gebildet wurden, muss man annehmen, erinnert man sich an die in Baryt fein eingesprengten Erze. Möglicherweise konnte, wenn die Temperatur eine höhere, wenigstens nahe bei 200 R. 1) war - eine solche Annahme lässt sich aus der Anwesenheit sich zersetzender organischer Reste rechtfertigen — Baryt durch Alkalicarbonat zersetzt und aus den gebildeten Alkalisulfat, Alkalisulfid gebildet und aus diesem Schwefelwasserstoff entbunden werden; endlich könnte auch die Reduction des Barytes zu Schwefelbaryum durch Kohlenwasserstoffgas und die Zersetzung desselben durch Kohlensäure gedacht werden. In beiden Fällen

¹) Z. B. die Barytinvasionen in den Eisenspathlagern des Hüttenberger Erzberges in Kärnten.

würde das entwickelte Schwefelwasserstoffgas die Fällung der Metalllösungen bewirken. An solche Vorgänge scheint nach ihrem Vorkommen auch die Bildung von Chalkopyrit und Bournonit gebunden zu sein. Eine Reihe neuer Veränderungen fällt mit der Entstehung der Dislocationsspalten zusammen, sie kennzeichnet sich vorzüglich durch die locale Zerstörung des Barytes. In den Cavernen des aufgelösten Barytes siedeln sich Drusen kleiner Eisenkieskrystalle neben Cerussitkrystallen an. Die Regeneration von Pyrit neben der fortschreitenden Auflösung des Barytes deutet neuerlich auf die Anwesenheit kohlensaurer Alkalien hin, welche die Baryterosionen bewirkt haben mussten; im aufsteigenden Strome der Quellspalten wendete sich durch Abkühlung der Solutionen das Affinitätsverhältniss, schwefelsaurer Baryt gelangte nahe dem Tage, so beispielsweise an dem Gehänge des Rekathales und an den Ausbissen am "Haupteinbau", zum Absatze.

Die Bildung des Pyrites in den Hohlräumen des zerstörten Barytes bedarf nach dem Vorausgegangenen keiner weiteren Erklärung. In diese Periode fällt auch die Bildung des Zinnobers, welches Mineral gemeinsam mit Eisenkies als Verdränger des Barytes (Fig. 3) auftritt; Kryställchen von Zinnober sitzen auf Klüftchen des Barytes, des Galenites und auch auf solchen des Eisenkieses; bemerkenswerth ist auch das Erscheinen des Zinnobers gemeinsam mit Galenit

in schmalen Schnürchen in Baryt.

In der Nähe der Klüfte und Ausbisse finden oxydirende und carbonisirende Einflüsse freies Feld, während reductive Erscheinungen an Bedeutung verlieren. In den Barytcavernen gelangt nun Cerussit zu freier Formenentwicklung. Eisenkies wurde zum Theil in Limonit, zum Theil, und zwar besonders im Contact mit Baryt, zu Hämatit umgewandelt.

Limonitbildung ist auch auf die Umwandlung des Sphärosiderites, vielleicht auch die spärlich bemerkbaren Manganoxydate dahin zurückzuführen. Limonit findet man auch als gleichzeitige Bildung mit secundärem Barvt.

Bei der Zersetzung des in Thon eingesprengten Eisenkieses mochte Keramohalit entstanden sein. Als Reste zersetzten Bournonites zeigen sich Cerussit, Azurit und Malachit; nach Chalkopyrit ergaben sich ausser den Kupfercarbonaten noch Covellin, dieses wahrscheinlich nach vorhergebildetem Chalkosin.

Junge Bildungen sind endlich Merkur und Pyromorphit.

Resumirt man die gewonnenen Resultate, so sind folgende Schlüsse bezüglich des Charakters der Lagerstätte und Succession der Minerale zu ziehen:

- 1. Die ursprüngliche Lagerstätte ist als ein Flötz mit absätzigen Erzeinschlüssen aufzufassen.
 - 2. Baryt ist eine spätere Bildung.
- 3. Durch secundäre Expräcipitationen veranlasst, finden sich im Flötzgebiete Vorkommen mit gangartigem Charakter.

Altersfolge der auftretenden Minerale:

Primär.

Umwandlungs- (c) Baryt, Cerussit, Maiacuit, American producte. (d) Galenit, Chalkopyrit, Bournonit;

Jüngere vorwiegend localisirte Bildungen.

a) Galenit, Chalkopyrit;

Jüngere und (b) Sphärosiderit, Eisenkies;

c) Baryt, Cerussit, Malachit, Azurit;

e) Eisenkies, Zinnober. Baryt, Limonit, Hämatit; Pyrolusit, Wad, Psilomelan; Cerussit, Azurit, Malachit, Withcrith; Keramohalit, Anglesit; Covellin, Merkur, Pyromorphit.