

**MINERALOGY, CRYSTAL STRUCTURE AND CRYSTAL CHEMISTRY OF THE
BISMUTHINITE-AIKINITE SERIES FROM FELBERTAL, AUSTRIA**

by

Dan Topa

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Paris-Lodron-Universität Salzburg

Institut für Mineralogie
Salzburg, November 2001

Abstract

A combination of electron microprobe data and BSE-based image analysis of polished sections was used to evaluate the composition of single-phase grains, replacement aggregates and exsolution intergrowths of the members of the bismuthinite-aikinite ($\text{Bi}_8\text{S}_{12} - \text{Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{12}$) series from metamorphosed scheelite deposit Felbertal, Austria.

Single-crystal x-ray diffractometry studies and crystal structure determinations on a large number of preanalysed grains, covering the entire spectrum of the composition of the bismuthinite-aikinite derivatives allowed for the first time to evaluate directly the structural position of excess and missing Cu (and Pb) and to discuss the nature of oversubstitution (or undersubstitution) in respect to the ideal composition, by Cu⁺Pb-for-Bi⁺-vacancy substitution mechanism. An attempt to describe the structures of the bismuthinite derivatives in an unique modular concept by new defined B, G, K, and A moduli was undertaken.

Crystal chemistry trends for bismuth and lead were established and correlated with the polyhedral settings by means of polyhedral parameters. For bismuth and lead coordinations, element specific and position specific bond-length hyperbolae were defined using pairs of opposing bonds. Composition ranges of the classical and new members of the series have been established and the relevant mineral associations of replacement and exsolution products defined. The deposit of Felbertal contains a nearly complete range of aikinite-bismuthinite derivatives, the percentage of aikinite component in them being from 3 to 95 percent. Three new minerals (salzburgite $\text{Cu}_{6.4}\text{Pb}_{6.4}\text{Bi}_{25.6}\text{S}_{48}$, paarite $\text{Cu}_{8.5}\text{Pb}_{8.5}\text{Bi}_{31.5}\text{S}_{60}$ and emilite $\text{Cu}_{10.7}\text{Pb}_{10.7}\text{Bi}_{21.3}\text{S}_{48}$) were found. Three independent sulfosalt replacement events were recognised at Felbertal, respectively yielding krupkaite, gladite and Cu-bearing bismuthinite as replacement products of the older aikinite-bismuthinite derivatives. Exsolution in the bismuthinite-aikinite series, found in the bismuthinite-krupkaite range, proceeds at each stage towards a pair of phases that are compositionally closest to the parent phase, building up to three-stage exsolution sequences not described before. Genetical interpretation is attempted of the observed spatial distribution of the observed phenomena over the deposit.

Keywords: bismuthinite derivatives, crystal structure refinement, crystal chemistry, new minerals (salzburgite, paarite, emilite), composition ranges, exsolution, replacement, miscibility gaps, scheelite deposit, Felbertal.

Zusammenfassung

Die Kombination von Mikrosondenanalytik und Bildanalyse von Abbildungen rückgestreuter Elektronen an Erzanschliffen wurde zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von einphasigen Mineralkörnern, Verdrängungs-Verwachsungen und Entmischungen von Derivaten der Bismuthinit-Aikinit ($\text{Bi}_8\text{S}_{12}\text{-Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{12}$)-Serie herangezogen. Das gesamte Untersuchungsmaterial stammt von verschiedenen Erzkörpern der Scheelit-Lagerstätte Felbertal.

Einkristall-Daten und Kristallstruktur-Untersuchungen an einer großen Zahl analysierter Körner, die das gesamte Spektrum der chemischen Zusammensetzung der Bismuthinit-Aikinit-Serie abdecken, erlauben zum ersten Mal eine direkte Bestimmung der strukturellen Positionen von Überschuss- und Unterschuss-Cu (und Pb). Es konnte so auch die Natur der Überschubstitution (oder Unterschubstitution) in Beziehung zur Idealzusammensetzung durch die Substitution Cu+Pb für Bi+Leerstelle erklärt werden. Es wurde der Versuch unternommen, die Struktur der Bismuthinit-Derivate durch ein neues Konzept mit definierten B, G, K und A Modulen zu beschreiben.

Die kristallchemischen Trends für Bi und Pb wurden untersucht und in Bezug zu den Koordinations-Polyedern und deren Parametern gebracht. Für die Bi- und Pb-Koordinationspolyedern wurden element- und positionsspezifische "bond-length"-Hyperbeln unter Verwendung entgegengerichteter Bindungspaare dargestellt.

Es wurde die chemische Zusammensetzung der bekannten und der neuen Glieder der Serie bestimmt und die relevanten Mineralassoziationen der Verdrängungs- und Entmischungsprodukte ermittelt. Die Lagerstätte Felbertal weist nahezu die vollständige Bismuthinit-Aikinit-Serie auf, wobei die Aikinit-Komponente von 3 bis 95 % variiert. Drei neue Minerale (Salzburgit $\text{Cu}_{6,4}\text{Pb}_{6,4}\text{Bi}_{25,6}\text{S}_{48}$, Paarit $\text{Cu}_{8,5}\text{Pb}_{8,5}\text{Bi}_{31,5}\text{S}_{60}$ und Emilite $\text{Cu}_{10,7}\text{Pb}_{10,7}\text{Bi}_{21,3}\text{S}_{48}$) wurden entdeckt. Drei unabhängige Sulfosalz-Verdrängungsereignisse wurden festgestellt. Sie führten zur Bildung von Krupkait, Gladit und Cu-führendem Bismuthinit als Verdrängungsprodukte der älteren Aikinit-Bismuthinit-Derivate. Entmischungsvorgänge der Bismuthinit-Aikinit-Serie die im Bereich Bismuthinit-Krupkait dokumentiert sind, entwickeln sich in jeder Phase in Richtung eines Mineralpaares, dessen chemische Zusammensetzung der Ausgangsphase am nächsten kommt. Dies führt zu dreiphasigen Entmischungssequenzen, die bislang noch nicht beobachtet wurden. Aufgrund der räumlichen Verteilung der charakteristischen Phänomene in der Lagerstätte wird eine genetische Interpretation versucht.

Schlagwörter: Bismuthinit-Derivate, Einkristall-Röntgenbeugung, Kristallstrukturbestimmung, Kristallchemie, neue Minerale (Salzburgit, Paarit, Emilite), Variation der chemischen Zusammensetzung, Entmischung, Verdrängung, Mischungslücke, Scheelitlagerstätte, Felbertal.