

BACHELORARBEIT

„Optische und chemische Analyse einer Nickelerzparagenese der Zinkwand in den Schladminger Tauern“

Verfasser

Tamina Buttinger-Kreuzhuber

angestrebter akademischer Grad

Bachelor of Science (BSc)

Wien, März 2014

Studienkennzahl: A 033 615

Fachrichtung: Erdwissenschaften

Betreuer: Ao. Univ. Prof. Mag. Dr. Eugen Libowitzky

Eidesstattliche Erklärung

"Hiermit gebe ich die Versicherung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Publikationen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form weder im In- noch im Ausland einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt."

Wien, am 24.03.2014

Tamina Buttinger-Kreuzhuber

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Erzproben von verschiedenen Lagerstätten untersucht. Bei der ersten Probe handelt es sich um Anschliffe einer Sulfidprobe von der Zinkwand in den Schladminger Tauern. Die Proben wurden erzmikroskopisch untersucht, es wurde das Reflexionsvermögen gemessen und eine optische und chemische Analyse am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Bei der zweiten Probe handelt es sich um eine Gersdorffit-Erzprobe aus Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig. Diese Probe wurde am Röntgenfluoreszenz Spektrometer und am Pulverdiffraktometer gemessen.

Bei den Proben der Zinkwand konnten die bereits bekannten Hauptphasen Nickelin und Gersdorffit bestätigt werden. Bei der dritten Hauptphase "Ni-Skutterudit" muss die Überlegung angestellt werden ob es sich um einen As-reichen Gersdorffit handelt. Zudem wurden zwei weitere Phasen, Ullmannit und Rammelsbergit gefunden.

Die Probe von Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig zeigte Gersdorffit in zwei Varietäten, was auf eine mögliche Zonierung oder zwei Generationen von Gersdorffiten schließen lässt. Während der Gersdorffit der Zinkwand nur geringe Mengen an Co einbaut (bis 0,75 Gew%), konnte im Diffraktogramm der Probe vom Mitterberg ein Co-hältiger Gersdorffit (9,53 Gew%) und ein Co-freier Gersdorffit angepasst werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1. Geschichtliches zur Lagerstätte Zinkwand-Vöttern	6
1.2. Stand der Forschung	7
2. Methoden und Materialien	7
2.1. Probenmaterial Zinkwand	7
2.2. Probenmaterial Mitterberg	8
2.3. Auflichtmikroskopie	8
2.4. Auflicht-Reflexionsmessungen	8
2.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM, EDX)	8
2.6. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	9
2.7. Pulverdiffraktometrie (PXRD)	9
3. Ergebnisse	9
3.1. Optische Analyse	9
3.2. Chemische Analyse	12
3.3. Pulverdiffraktometrie	21
4. Diskussion	23
5. Literaturverzeichnis	26
6. Anhang	28
6.1. Liste der Probenpunkte	28
6.2. Formeln der EDX-Analysepunkte	28

1. Einleitung

In dieser Arbeit geht es um die chemische und optische Analyse eines Nickelerzes mittels moderner Analysemethoden. Das Probenmaterial stammt aus dem alten Bergbau im Bereich der Zinkwand in den Schladminger Tauern, welcher bis zum Ende des 19. Jahrhunderts intensiv abgebaut wurde (Tollman, 1977). Die Analyse des Probenmaterials soll Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung und den Mineralbestand geben. Besonderes Interesse gilt, neben der allgemeinen Mineralidentifikation, der Bestätigung der bereits bekannten Komponenten der Probe. Zu diesen Komponenten gehört Nickelin, NiAs und Gersdorffit, NiAsS, welcher Ränder um Mineralkörner des "Nickel-Skutterudit", NiAs_{3-x} bildet. Zum Vergleich wurde auch eine Gersdorffit Probe vom alten Kupferbergbau Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig chemisch analysiert.

Nickelin, NiAs, auch Rotnickelkies, aufgrund seiner rötlichen Farbe genannt, gehört zur Gruppe der Metall-Arsenide. Nickelin kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem und kommt meist in derben, körnigen Massen vor (Okrusch, 2009). As kann oft sehr stark durch Sb ersetzt werden. Ni kann durch Co und Fe ersetzt werden (Ni,Co,Fe)(As,Sb) (Rösler, 1991). Nickelin hat im Auflichtmikroskop eine Reflexion von 52,3-55,7 (589nm) (Criddle, 1993). Die subjektive Wahrnehmung der Reflexion wird durch die rötliche Färbung jedoch vermindert.

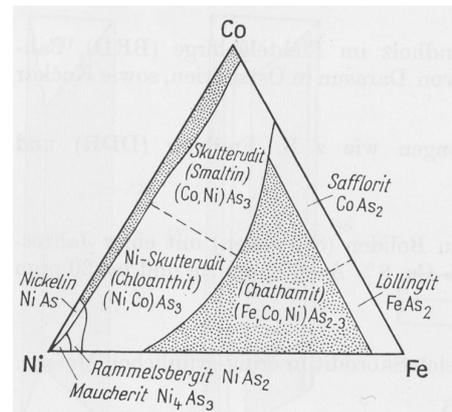


Abb.1 Existenzbereiche der Minerale im System der Co-, Ni-, Fe-Arsenide (Rösler, 1991)

Nickel-Skutterudit, (Ni,Co)As_{3-x}, auch Weißnickelkies oder Chloanthit genannt, gehört ebenfalls zu den Metall-Arseniden und kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Er bildet eine vollständige Mischkristallreihe mit Skutterudit (Co,Ni)As₃, und ist deshalb in der Natur oft durch geringe Mengen Co verunreinigt (Abb.1). Zudem können Ni durch Fe und As durch S ersetzt werden (Rösler, 1991). Ni-Skutterudit zeigt eine Reflexion von 54,9% (589nm), (Criddle, 1993) und ist somit eines der sehr stark reflektierenden Erzminerale. Zu finden ist er meist massig in dichten bis körnigen Erzen (Okrusch, 2009).

Gersdorffit, NiAsS, gehört zur Klasse der Sulfarsenide und kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Die Zusammensetzung von Gersdorffit kann stark schwanken, so kann er

Co, Fe und Sb in seine Struktur einbauen $(\text{Ni, Co, Fe})(\text{As, Sb})\text{S}$. Er zeigt eine Reflexion von 54%. Er kommt verbreitet, aber selten in großen Mengen vor und wird dann in derben, eingesprengten Aggregaten gefunden (*Rösler, 1991*).

1.1. Geschichtliches zur Lagerstätte Zinkwand-Vöttern

Die Zinkwand gehört zum Nickelkobalterzvorkommen Zinkwand-Vöttern, welche aus den Erzgruben Zinkwand und Vöttern besteht (*Hießleitner, 1929*). Dieses Vorkommen, mit seinen polymetallischen Vererzungen befindet sich im Schladminger Kristallin (Abb. 2) und ist als hydrothermale Co-Ni-As-Bi-Ganglagerstätte bekannt (*Tollmann, 1977*).

Der Bergbau Zinkwand-Vöttern hat eine lange traditionsreiche Geschichte, welche in drei Phasen gegliedert werden kann. Begonnen wurde mit dem Abbau auf Silber, Kupfer und Blei im Mittelalter bis zum 17. und 18. Jahrhundert. Ab dem 17. Jahrhundert wurde der Abbau von Kobalt vorangetrieben, bis schließlich um 1820 Nickel in Europa entdeckt wurde und der Abbau auf Nickel konzentriert wurde. Heutzutage sind die Erzvorkommen der Zinkwand durch den Abbau in der Vergangenheit völlig aufgezehrt. Der Bereich Vöttern endet an einer Störung, verarmt jedoch noch bevor diese Störung erreicht wird (*Hießleitner, 1929*).

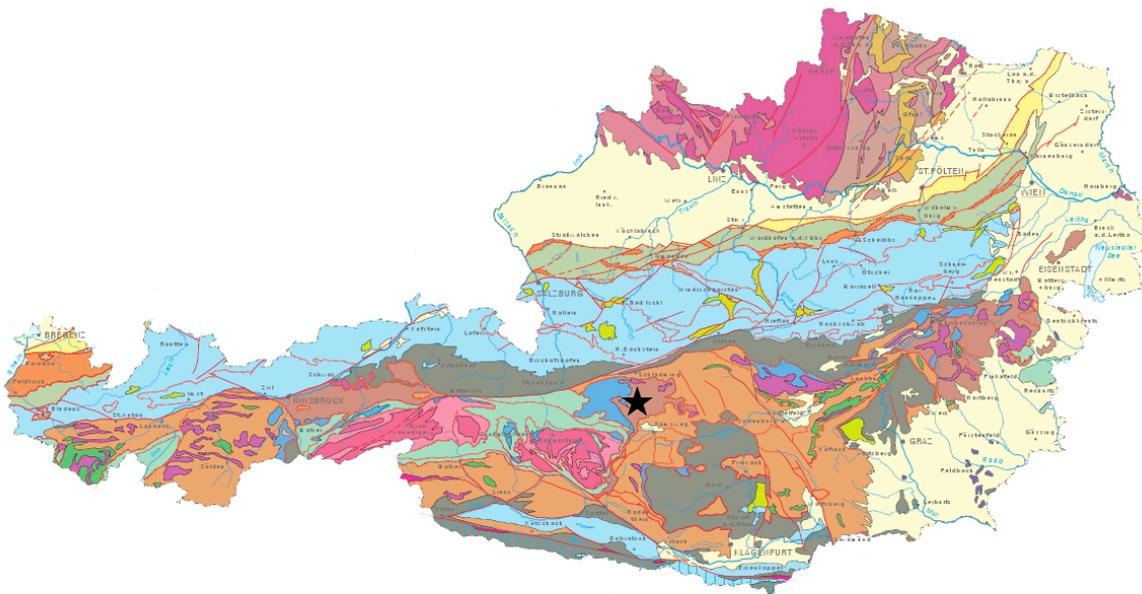


Abb. 2. Lage der Zinkwand in der geologischen Karte der Republik Österreich (Hrsg. GBA, 1999)

1.2. Stand der Forschung

Die Nickelerze des Vöttern bei der Zinkwand sind bereits Objekt mehrerer wissenschaftlicher Arbeiten gewesen. So zeigt eine Arbeit von *Paar & Chen* (1979) eine Paragenese von Gersdorffit, Nickelin, Pararammelsbergit (NiAs_2), ged. Wismut, Wismutglanz (Bi_2S_3) und Parkerit ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$). In dieser Arbeit berichten sie von Gersdorffit mit zwei verschiedenen Strukturen, welche auch unterschiedliches Reflexionsvermögen und unterschiedliche Mikrohärten zeigen. So konnten sie eine "Komponente M" mit der Raumgruppe $P2_13$ und eine "Komponente I" mit der Raumgruppe $Pa3$ zeigen. Die "Komponente M" zeigt ein Reflexionsvermögen von 45,9% (589nm) während die "Komponente I" ein Reflexionsvermögen von 56,2 (589nm) aufweist. Die stöchiometrische Formel für die "Komponente M" lautet $(\text{Ni,Fe,Co})_{1,0}(\text{As,Sb})_{1,02}\text{S}_{0,94}$, für die "Komponente I" lautet die Formel $(\text{Ni,Fe,Co})_{1,0}(\text{As,Sb})_{1,27}\text{S}_{0,6}$. Sie geben außerdem eine Abschätzung der Bildungstemperaturen an, welche für die Gersdorffit-Nickelin-Pararammelsbergit-Assoziation $<450^\circ\text{C}$ beträgt. *Fuchs* (1988) gibt Nickelin als Hauptmineral der Zinkwand an, der vor allem in strahligen Aggregaten teilweise mit Safflorit (CoAs_2) vergesellschaftet ist. Rammelsbergit (NiAs_2) zählt ebenfalls zu den häufigen Mineralen, er wurde in der früheren Literatur oft mit Weißnickelkies (Ni-Skutterudit) verwechselt. Auch Pararammelsbergit ist vorhanden, er ist oft mit Nickelin verwachsen, ist von diesem aber durch sein starkes Reflexionsvermögen zu unterscheiden. Gersdorffit tritt als grobkristallines Mineral in der Paragenese auf und ist oft mit Rammelsbergit verwachsen.

2. Methoden und Materialien

Alle Untersuchungen wurden an der Universität Wien am Institut für Mineralogie und Kristallographie und am Institut für Lithosphärenforschung durchgeführt.

2.1. Probenmaterial Zinkwand

Das Probenmaterial stammt von einer Halde des stillgelegten Bergwerks an der Zinkwand in den Schladminger Tauern, an der Grenze zwischen Salzburg und der Steiermark. Die Proben wurden an der Universität Wien am Institut für Mineralogie und Kristallographie zu Anschliffen präpariert. Es sind 9 Schlitze vorhanden, welche alle optisch unter dem Auflichtmikroskop untersucht wurden. Aus diesen 9 Schliffen wurden 2 Schlitze (Nr. 1 und 5) für weitere Analysen ausgewählt. Nach den Reflexionsmessungen wurden die Schlitze mit Kohlenstoff beschichtet um die Probe elektrisch leitfähig zu machen und sie somit für die Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalytik vorzubereiten.

2.2. Probenmaterial Mitterberg

Die Probe vom Kupfer-Bergbau Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig wurde zum Vergleich der Ni/Co - Verteilung herangezogen. Es handelt sich dabei um eine Probe aus einem Erzgang, welcher reich an Gersdorffit ist. Sie wurde zuerst in einem Backenbrecher gebrochen und anschließend in einer Achatschwingmühle gemahlen um die erforderliche Korngröße für die Herstellung einer Presspille für die Röntgenfluoreszenzanalyse(RFA) zu erreichen. Die Probe wurde bei 110°C und dann bei 850°C geglüht, diese hohe Glühtemperatur hat sehr wahrscheinlich zum Verlust von Schwefel und eventuell auch Arsen geführt. Der Glühverlust betrug 13,27%. Für den Pulverpressling wurden 6g Probematerial, 300µl Moviol und 9,2g Borsäure, für einen Borsäuremantel verwendet.

2.3. Auflichtmikroskopie

Die Untersuchung der Proben erfolgte mit einem Auflichtmikroskop OLYMPUS BX40 mit einer 100W Halogenlampe und einem Bi-Okular mittels der Objektive 5x/0,10, 20x/0,40 und 40x/0,75. Die Proben wurden mit einfach polarisiertem Licht untersucht, sowie bei gekreuzten Polarisatoren und maximaler Lichtleistung.

Ein Auflichtmikroskop unterscheidet sich zu einem Durchlichtmikroskop prinzipiell durch den Opakilluminator, der sich zwischen Objektiv und Okular befindet und mittels 45° Glasplättchen oder Prisma das Licht senkrecht auf die Probe fallen lässt (Mücke, 1989).

2.4. Auflicht-Reflexionsmessungen

Die Messung der Reflexion wurde mit einem alten Leitz MPV2 Forschungsmikroskop mit Photomultiplier durchgeführt. Es wurde ein Filter mit 586nm und als Standard Wolframcarbid (R=48,9%) verwendet. Zum Vergleich wurde die Reflexion noch an einem modernen Forschungsmikroskop mit einem Indumess Miniphotometer TM 4C gemessen. Es handelt sich dabei um ein kleines Okular-Photometer. Es wurde bei geschlossener Feldblende und kleinster Vergrößerung gemessen.

2.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM, EDX)

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden mit einem FEI Inspect S durchgeführt. Das System ist mit einem gewöhnlichen Wolfram Filament, einem Sekundärelektronen (SE) - Detektor, einem Rückstreuielektronen (BSE) - Detektor und einer energiedispersiven Röntgenanalyse Einheit (EDAX Apollo XV) ausgestattet. BSE Bilder und EDX Analysen wurden bei 10mm Arbeitsabstand aufgenommen. Die

Anregungsspannung des Elektronenstrahls betrug 15kV, und es wurde Spot Size 6 verwendet. Die Auswertung der Röntgenspektren erfolgte mit dem Programm EDAX Genesis unter Verwendung der ZAF Korrektur.

2.6. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse der Probe aus Mitterberg wurde von Herrn Mag. Peter Nagl (Department of Lithospheric Research) mit einem Philips PW2400 Spektrometer durchgeführt. Als Analysatorkristall wurde ein LiF-Einkristall benutzt. Es wurde ohne Standards gemessen, da ein für die Analyse passender Standard nicht vorhanden war. Die Ergebnisse sind deshalb mit Vorsicht zu betrachten. Es handelt sich um eine Bulk - Analyse.

2.7. Pulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Pulverdiffraktometrie der Probe aus Mitterberg am Hochkönig wurde von Herrn Mag. Peter Nagl (Department of Lithospheric Research) durchgeführt. Es wurde ein Philips X'Pert MPD Röntgen-Pulverdiffraktometer mit CuK α Strahlung benutzt. Die Zuordnung der Phasen anhand der gemessenen Reflexe wurde mit der Software EVA und die anschließende Verfeinerung und Bestimmung der Zellparameter der enthaltenen Phasen wurde mit dem Programm TOPAS durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1. Optische Analyse

Auflichtmikroskopie

Bei der Untersuchung der Proben unter dem Auflichtmikroskop wurden 37 Zeichnungen angefertigt um mögliche Analysepunkte für die spätere Rasterelektronenmikroskopie festzuhalten. Zwei ausgewählte, charakteristische Schlibfbilder sind in Abb. 3 und 4 dargestellt.

Nickelin bildet die große Grundmasse des Erzes und zeigt xenomorphe Körner. Die Aggregate sind ungeordnet und von unterschiedlicher Korngröße (25-250 μ m). Es ist ein deutlicher Reflexionspleochroismus zu sehen, welcher zu unterschiedlichen Farb- und Helligkeitseindrücken führt. Diese variieren je nach Schnittlage des Kristalls im Schlibf zwischen rötlich-blassrosa und fleischfarben. Auch ein starker Anisotropieeffekt ist bei

gekreuzten Polarisatoren zu beobachten; dieser zeigt einen Farbübergang von blau, nach grün, nach grau.

“Ni-Skutterudit” zeigt große isolierte Körner und Anhäufungen von Körnern mit hypidiomorpher Kristallform. Im Auflicht erscheint er weiß und zeigt deutliches sprödes Zerschlagen, welches jedoch nicht mit Spaltbarkeit verwechselt werden sollte. Es sind oft Sprünge oder lange flusslaufförmige Risse zu sehen.

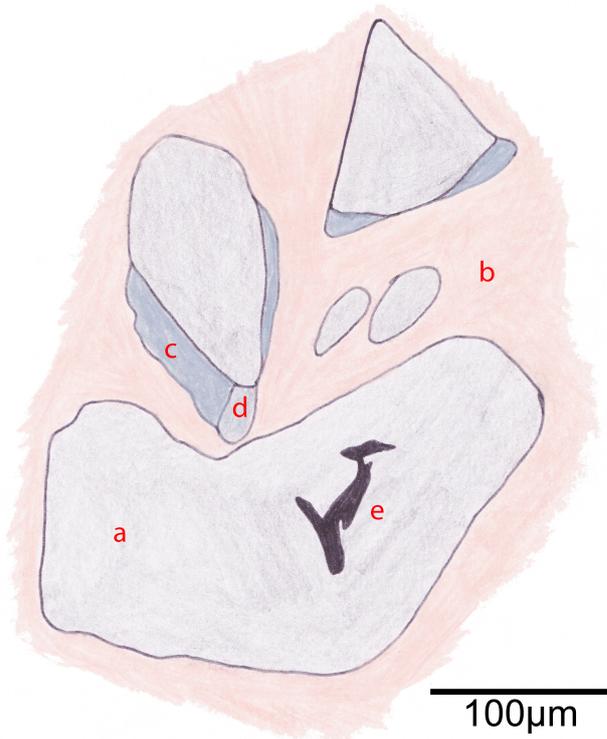


Abb. 3 Zeichnung der Probe 5.1, zu sehen ist “Ni-Skutterudit” (a), Nickelin (b), Gersdorffit (c), Ullmannit (d) und ein Loch im Schliff (e)

Gersdorffit, der normalerweise im Auflicht weiß erscheint, etwa neben Kupferkies in Proben von Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig, wirkt neben dem extrem hellen “Ni-Skutterudit” hellgrau, ist aber trotzdem stark reflektierend. Er bildet schmale, aber nicht durchgängige Säume um “Ni-Skutterudit”, ist aber deutlich zu ihm unterscheidbar. Gersdorffit findet sich fast nie als isoliertes Korn in der Nickelin-Grundmasse sondern ist meist an ein oder mehrere “Ni-Skutterudit” Körner gebunden. Er zeigt keine idiomorphe Entwicklung und auch die für Gersdorffit typische Spaltbarkeit ist nicht erkennbar. Ramdohr (1975) beschreibt ebenso wie Paar & Chen (1979) zwei “Komponenten” für Gersdorffit, aber er verwendet eine andere Nomenklatur. Die hier beschriebene Phase entspricht der “Komponente 1” nach Ramdohr (1975), die einer mehr blaugrauen, dunkleren Variante des Gersdorffits entspricht.

Härteunterschiede mit der Schneiderhöhn'schen Linie waren nicht festzustellen, da die drei Hauptkomponenten ähnliche Mohs-Härten um 5.5 haben.

Es wurden zudem noch 2 weitere akzessorische Phasen gefunden, die erzmikroskopisch nicht einwandfrei identifiziert werden konnten, jedoch mithilfe der EDX Analyse bestimmt wurden. Bei der ersten Phase handelt es sich um Ullmannit (NiSbS), eine mittelgraue Phase die angrenzend an Gersdorffit gefunden wurde und auch ähnliche Reflexionswerte wie dieser aufweist.

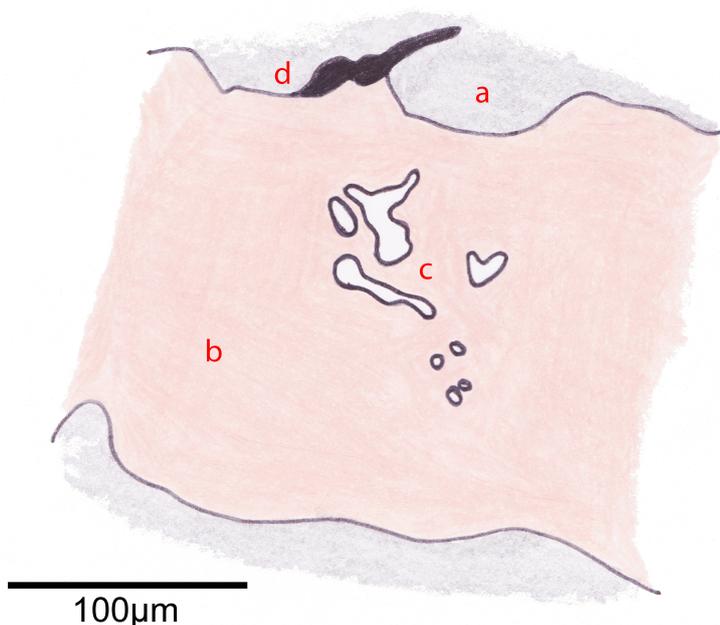


Abb. 4 Zeichnung der Probe 5.8, zu sehen ist "Ni-Skutterudit" (a), Nickelin (b), Rammelsbergit (c) und ein Loch im Schliff (d)

Die zweite Phase wurde mittels EDX - Analyse als Rammelsbergit bestimmt. Es konnte jedoch erzmikroskopisch nicht unterschieden werden ob es sich bei der gefundenen Phase um Rammelsbergit oder Pararammelsbergit handelt. Die Phase wurde als sehr helle, reinweiße, kleine Körner in der Nickelin-Grundmasse gefunden. Ebenso wie bei Nickelin war ein Anisotropieeffekt zu beobachten, in den Farben ähnlich dem Nickelin.

Reflexionsmessungen

Die Messungen mit dem Okular-Photometer ergaben für "Ni-Skutterudit" mittlere Reflexionswerte von ~52%, für Nickelin ~55,4% und für Gersdorffit ~45,8%.

Die anschließende Messung mit dem Leitz MPV2 Forschungsmikroskop ergab für “Ni-Skutterudit” 51 - 55% (mehrere Körner), für Nickelin 52 - 57% (Reflexionspleochroismus) und für Gersdorffit 46 - 47%.

Die gemessenen Werte für Nickelin decken sich mit den in der Literatur (*Criddle*, 1993) für 589nm angegebenen Werten der Reflexion (Tabelle 1). Die Werte für “Ni-Skutterudit” sind bei der Messung mit dem Okular Photometer um 3% Prozent zu niedrig. Bei der Messung mit dem Forschungsmikroskop gab es Schwankungen, sie waren aber ebenfalls etwas zu niedrig. Dies ist aber durch die spezielle Chemie des “Nickel-Skutterudits zu begründen, der eher einem As-reichen Gersdorffit entspricht. Bei Gersdorffit gibt es in der Literatur (*Criddle*, 1993) unterschiedliche Angaben zum Reflexionsvermögen. So gibt es Gersdorffite mit einem Reflexionsvermögen um 46% und eine zweite Gruppe an Gersdorffiten mit einem deutlich höheren Reflexionsvermögen um 55%, diese zweite Gruppe hat wesentlich höhere As Werte. Bei den gemessenen Gersdorffiten handelt es sich um Erstere. Paar & Chen (1979) beschreiben diesen weniger reflektierenden Gersdorffit als Komponente M, die “xenomorphe Matrix” mit einem Reflexionsvermögen von 45,9% (589nm).

Tabelle 1 Reflexionsvermögen von Nickelin, “Ni-Skutterudit” und Gersdorffit

	Okular Photometer	Leitz MPV2 586nm	Literaturwert 589nm (<i>Criddle</i> , 1993)	Paar & Chen (1979) 589nm
Nickelin	~55,4 %	52 - 57 %	52,3 - 55,7%	-
“Ni-Skutterudit”¹	~52 %	51 - 55 %	54,9 % ³	56,2 %
Gersdorffit²	~45,8 %	46 - 47 %	45,1 %	45,9 %

¹ “Ni-Skutterudit” \triangleq Gersdorffit Komponente I (nach Paar & Chen, 1979)

² Gersdorffit \triangleq Gersdorffit Komponente M (nach Paar & Chen, 1979)

³ Wert für echten Ni-Skutterudit

3.2. Chemische Analyse

Rasterelektronenmikroskopie und EDX - Mikroanalytik

Einen Überblick über die in beiden Proben enthaltenen Phasen (ausgenommen Rammelsbergit) zeigt Abb. 5. Die unterschiedlichen Graustufen, also der Materialkontrast, im BSE Bild kommt zustande, da der Rückstreukoeffizient η unter anderem von der Ordnungszahl Z abhängig ist. So erscheinen Bereiche mit höherem Z heller als Bereiche mit geringerem Z (*Reimer*, 1998). Nickelin dient als Grundmatrix für die anderen Phasen im Schliff. Die unterschiedlichen Korngrößen und auch Orientierungen der Kristallite sind

aufgrund des Channeling Kontrastes gut ersichtlich. Der Channeling Kontrast oder Kristallorientierungskontrast führt zu unterschiedlicher Rückstreuung der Elektronen je nach Auftreffwinkel des Primärstrahls auf die Netzebenenscharen der Kristallite. Er ist vom Materialkontrast zu unterscheiden indem man die Probe um einige Grad kippt, was zu signifikanten Änderungen der Helligkeit der unterschiedlich orientierten Körner führt (Reimer, 1998). Ebenfalls gut erkennbar ist die zerbrochene und wahrscheinlich tektonisch beanspruchte Struktur des "Ni-Skutterudits". Auch die hypidiomorphe Kornform ist deutlich zu sehen. An den Rändern des "Ni-Skutterudits" sind in dunklerem Grau die Gersdorffit-Säume zu erkennen. Sie sind praktisch um alle "Ni-Skutterudit" Körner vorhanden, sind aber nicht durchgängig ausgebildet. Die hellste Phase in dieser BSE - Aufnahme ist Ullmannit, der jedoch nur spärlich im Schliff vorhanden ist. Er ist wie Gersdorffit immer an "Ni-Skutterudit" Körner gebunden und kommt nur neben Gersdorffit vor.

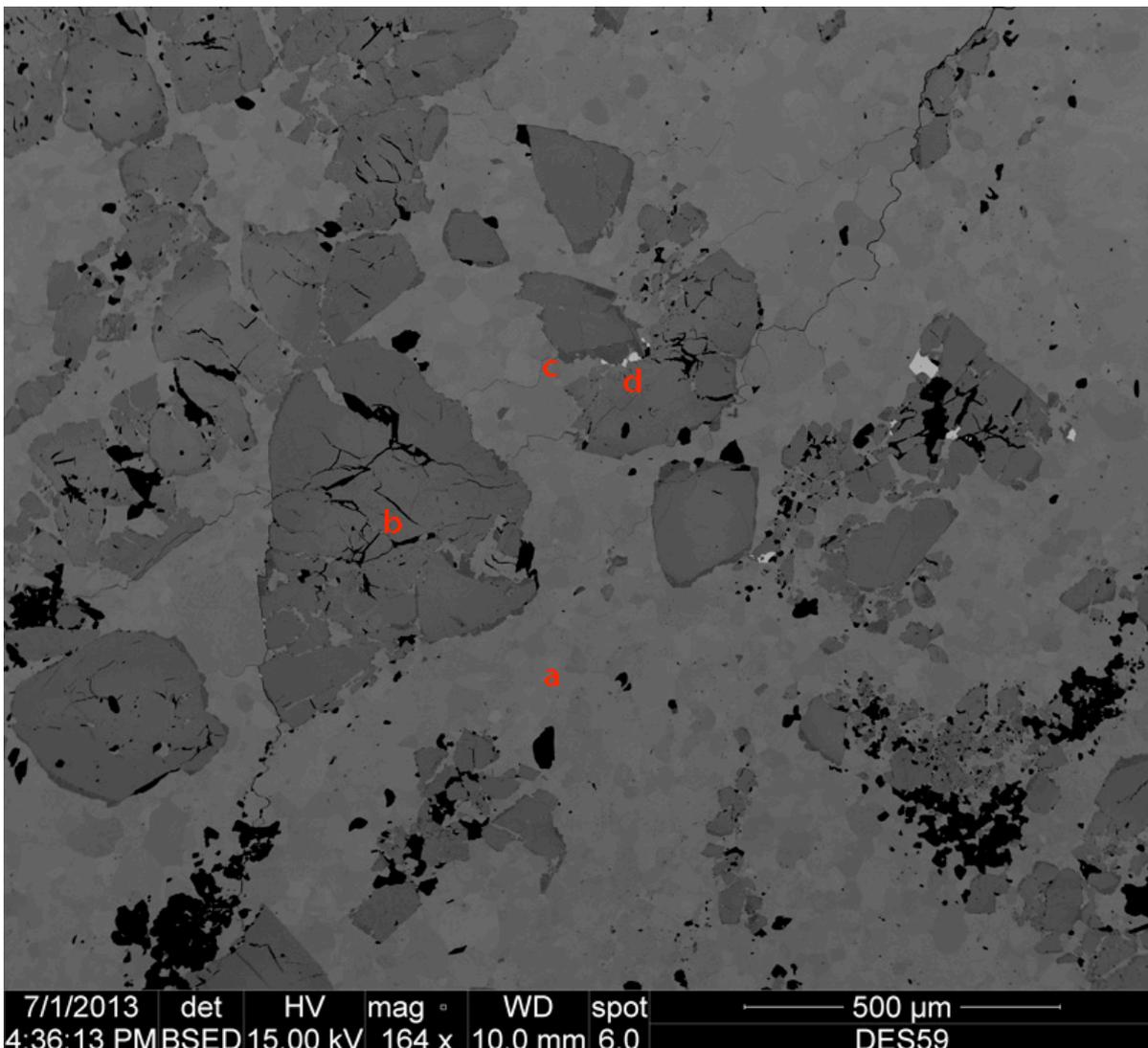


Abb. 5 Rückstreuelektronen Bild über die in Probe 5 vorhandenen Phasen (ausgenommen Rammelsbergit), die Grundmasse Nickelin mit deutlich sichtbaren unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite (a), zerbrochener "Ni-Skutterudit" (b), schmale Ränder von Gersdorffit (c) und kleine weiße Körner von Ullmannit (d)

Das EDX-Spektrum von Nickelin (Abb. 6) zeigt starke Ni-La und As-La Röntgen-Emissionslinien, die K α -Linien sind eher schwach zu sehen, da sie schon näher und daher nicht mehr ideal an der Anregungsspannung liegen. Zudem kann man Sb-L Linien bei etwa 3.6 keV erkennen die aber eine sehr geringe Intensität aufweisen. Die quantitative Analyse zeigt eine leichte Verunreinigung durch etwa 2-3 Gew% Sb (Tabelle 2). Die errechnete Formel $\text{Ni}_{1,05}(\text{As}_{0,92}\text{Sb}_{0,03})_{\Sigma=0,95}$ entspricht jedoch ziemlich genau der stöchiometrischen Formel von Nickelin. Es liegt ein leichter Überschuss an Ni vor, der aber durch eine etwas geringere Menge an As und geringe Substitution von Sb ausgeglichen wird.

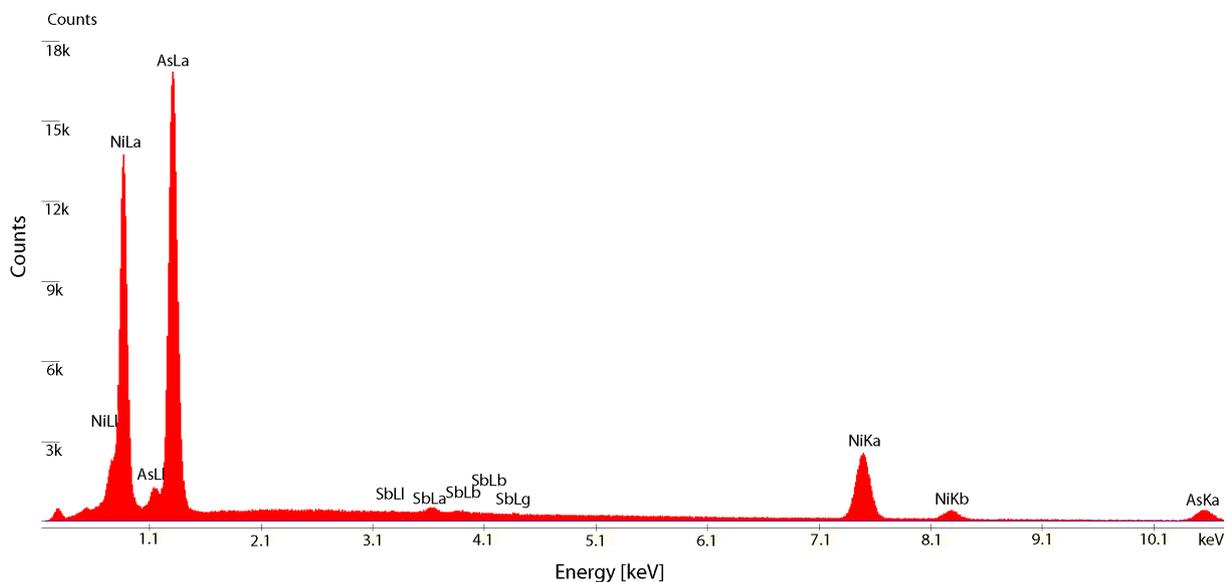


Abb. 6 EDX Spektrum von Nickelin

Tabelle 2 EDX Analyse von Nickelin

	5_1a	5_1e
As [Gew%]	50,94	52,09
Sb [Gew%]	2,91	2,03
Ni [Gew%]	46,14	45,88
Gesamt	99,99	100,00
As [At%]	45,64	46,55
Sb [At%]	1,61	1,12
Ni [At%]	52,76	52,33
Gesamt	100,01	100,00

Tabelle 3 EDX Analyse von
“Ni-Skutterudit”

	5_1	5_1d
As [Gew%]	54,29	56,69
S [Gew%]	9,62	7,94
Sb [Gew%]	1,99	2,11
Ni [Gew%]	29,98	30,03
Fe [Gew%]	1,93	1,36
Co [Gew%]	2,20	1,87
Gesamt	100,01	100,00
As [At%]	44,64	47,61
S [At%]	18,48	15,58
Sb [At%]	1,01	1,09
Ni [At%]	31,45	32,19
Fe [At%]	2,13	1,53
Co [At%]	2,30	2,00
Gesamt	100,01	100,00

“Ni-Skutterudit” zeigt im Gegensatz zu Nickelin ein breiteres Spektrum an in die Mineralstruktur eingebauten Elementen (Tabelle 3). So werden neben den für das Mineral gewöhnlichen Elementen Ni und As, auch Fe, Co, S und Sb eingebaut. Vor allem der hohe Schwefelgehalt von bis zu 9,6 Gew% ist für “Ni-Skutterudit” eher ungewöhnlich. Im Spektrum ist die S-K α Linie somit auch deutlich bei etwa 2.3 keV zu sehen (Abb. 7). Der Einbau von Co und Fe ist durch die Mischbarkeit mit Skutterudit zu erwarten (Abb. 1). Auch der Einbau von über 2 Gew% Sb ist nicht außergewöhnlich. Die mittlere berechnete Formel [$\Sigma=4$] für “Ni-Skutterudit” lautet $(\text{Ni}_{1,27}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,07})_{\Sigma=1,43}(\text{As}_{1,85}\text{Sb}_{0,04})_{\Sigma=1,89}\text{S}_{0,68}$. Aufgrund des hohen S-Gehaltes könnte man die Überlegung anstellen, dass es sich nicht um “Ni-Skutterudit” handelt, sondern um einen As-reichen und S-armen Gersdorffit. Die mittlere berechnete Formel [$\Sigma=3$] lautet $(\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,05})_{\Sigma=1,07}(\text{As}_{1,38}\text{Sb}_{0,03})_{\Sigma=1,42}\text{S}_{0,51}$.

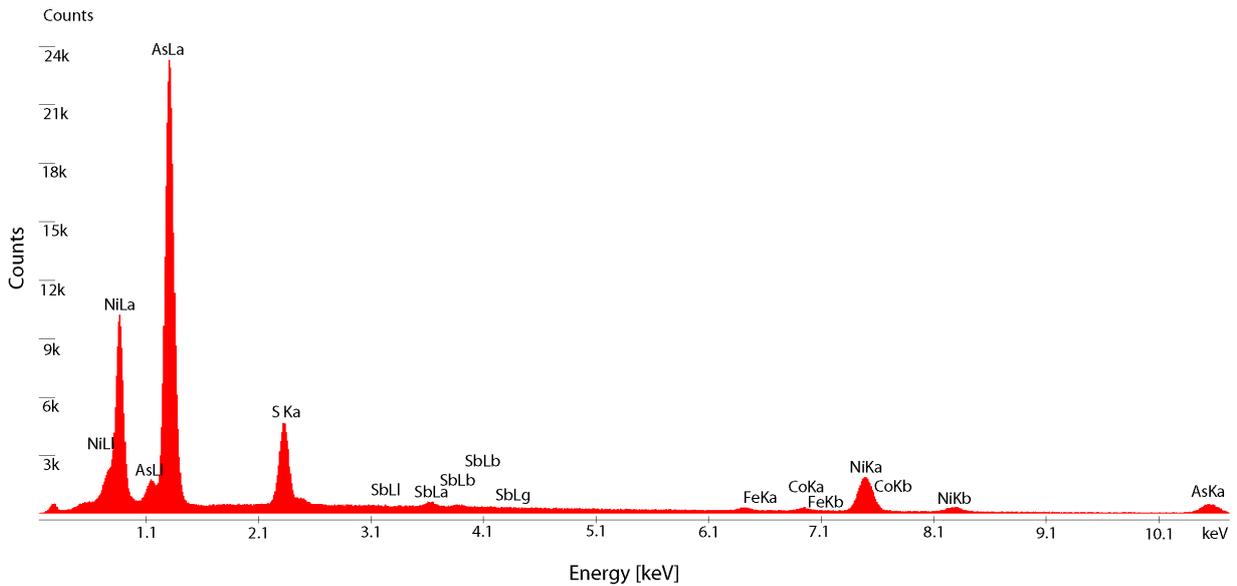


Abb. 7 EDX Spektrum von “Ni-Skutterudite”

Gersdorffit zeigt über die untersuchten Schliffe hinweg eine relativ homogene Zusammensetzung (Tabelle 4). Auch die stöchiometrische Verteilung der Elemente $(\text{Ni}_{1,03}\text{Co}_{0,01})_{\Sigma=1,04}(\text{As}_{0,99},\text{Sb}_{0,08})_{\Sigma=1,08}\text{S}_{0,88}$ entspricht nahezu der idealisierten Zusammensetzung NiAsS. Die analysierten Gersdorffite enthalten neben Ni, As und S bis zu knapp 8 Gew% Sb und bis zu 0,75 Gew% Co. Das EDX Spektrum für Gersdorffit (Abb. 8) zeigt starke Ni-La, As-La und S-Ka Linien sowie schwache Ni-Ka und As-Ka Linien. Bei etwa 3,6 keV befinden sich die 5 Sb-L Linien. Die Co-Linien sind kaum über Untergrundrauschen sichtbar.

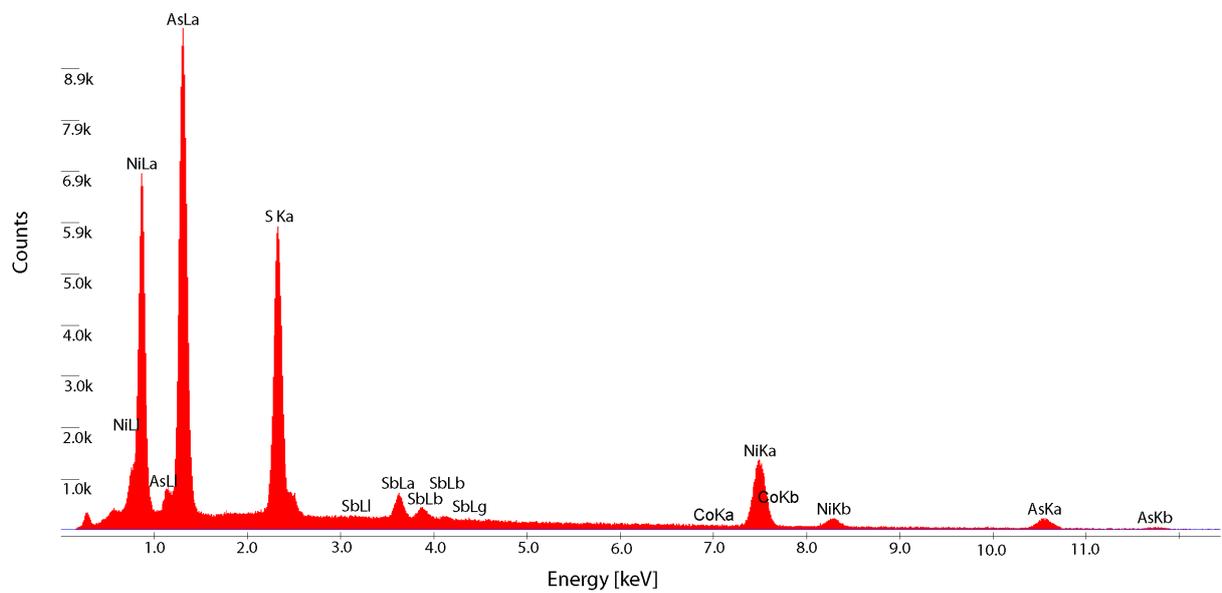


Abb. 8 EDX Spektrum von Gersdorffit

Tabelle 4 EDX Analyse von Gersdorffit

	1_10	5_9	5_10a	5_10b	5_1c
As [Gew%]	43,34	44,64	43,39	41,00	41,42
S [Gew%]	16,12	16,32	16,14	16,41	16,25
Sb [Gew%]	6,16	3,90	5,87	7,71	5,79
Ni [Gew%]	33,86	34,44	34,39	34,13	36,23
Co [Gew%]	0,52	0,70	0,21	0,75	0,31
Gesamt	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
As [At%]	33,69	34,34	33,67	31,88	31,96
S [At%]	29,27	29,33	29,27	29,82	29,30
Sb [At%]	2,94	1,85	2,80	3,69	2,75
Ni [At%]	33,58	33,80	34,06	33,87	35,69
Co [At%]	0,52	0,68	0,21	0,74	0,30
Gesamt	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00

Das EDX-Spektrum von Ullmannit zeigt starke S-K α und Ni-L α Linien. Zudem sind die kräftigen 5 L Linien des Sb zu sehen (Abb. 9). Die quantitative EDX Analyse ergab einen Einbau von bis über 4 Gew% As (Tabelle 5). Die berechnete Formel lautet $Ni_{1,05}(Sb_{0,91}As_{0,10})_{\Sigma=1,01}S_{0,94}$ und entspricht somit sehr gut der idealen Zusammensetzung von Ullmannit.

Tabelle 5 EDX Analyse von Ullmannit

	1_x	1_y	5_1b
As [Gew%]	3,73	4,12	3,36
S [Gew%]	14,59	14,41	14,09
Sb [Gew%]	52,92	52,24	52,58
Ni [Gew%]	28,76	29,23	29,98
Gesamt	100,00	100,00	100,01
As [At%]	3,49	3,85	3,14
S [At%]	31,83	31,39	30,80
Sb [At%]	30,41	29,98	30,27
Ni [At%]	34,27	34,79	35,79
Gesamt	100,00	100,01	100,00

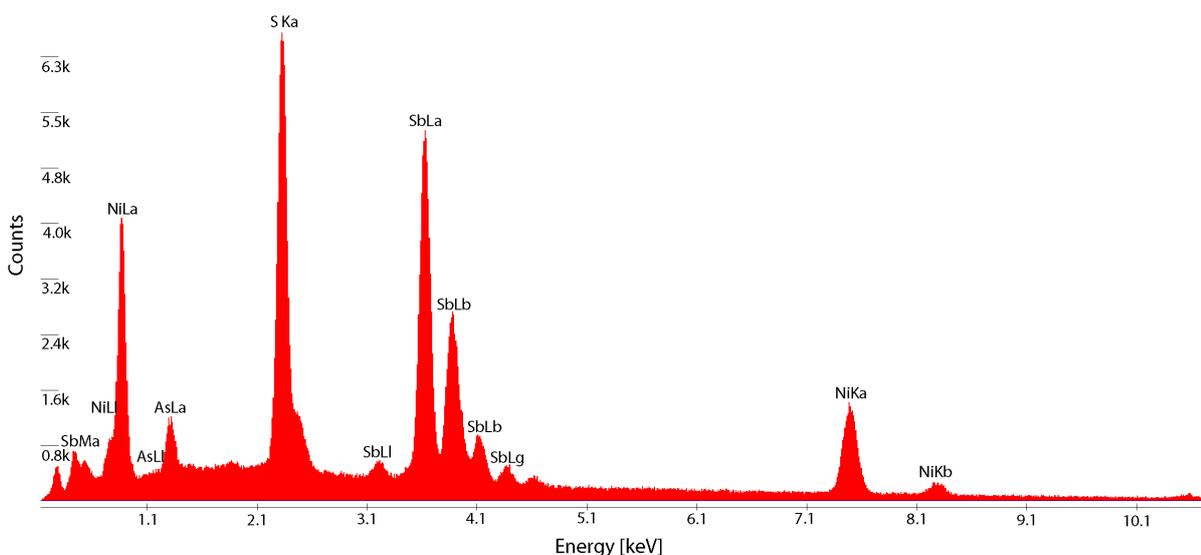


Abb. 9 EDX Spektrum von Ullmannit

Im EDX Spektrum von Rammelsbergit sind die As-La und die Ni-La Linien dominierend. Bei etwa 3,6 keV sind mit geringerer Intensität die 5 Sb-L Linien zu sehen (Abb. 10). Die berechnete Formel lautet $\text{Ni}_{1,00}(\text{As}_{1,93}\text{Sb}_{0,07})_{\Sigma=2,00}$, der Rammelsbergit zeigt somit eine fast ideale, stöchiometrische Zusammensetzung. Die einzige Verunreinigung, die detektiert werden konnte ist Sb, das mit bis zu 4 Gew% in die Mineralstruktur eingebaut wird (Tabelle 6).

Tabelle 6 EDX Analyse von Rammelsbergit [wt%]

	1_4	5_8	5_10c
As [Gew%]	68,65	68,36	68,30
Sb [Gew%]	3,66	3,92	4,02
Ni [Gew%]	27,70	27,72	27,68
Gesamt	100,01	100,00	100,00
As [At%]	64,61	64,41	64,38
Sb [At%]	2,12	2,27	2,33
Ni [At%]	33,27	33,32	33,29
Gesamt	100,00	100,00	100,00

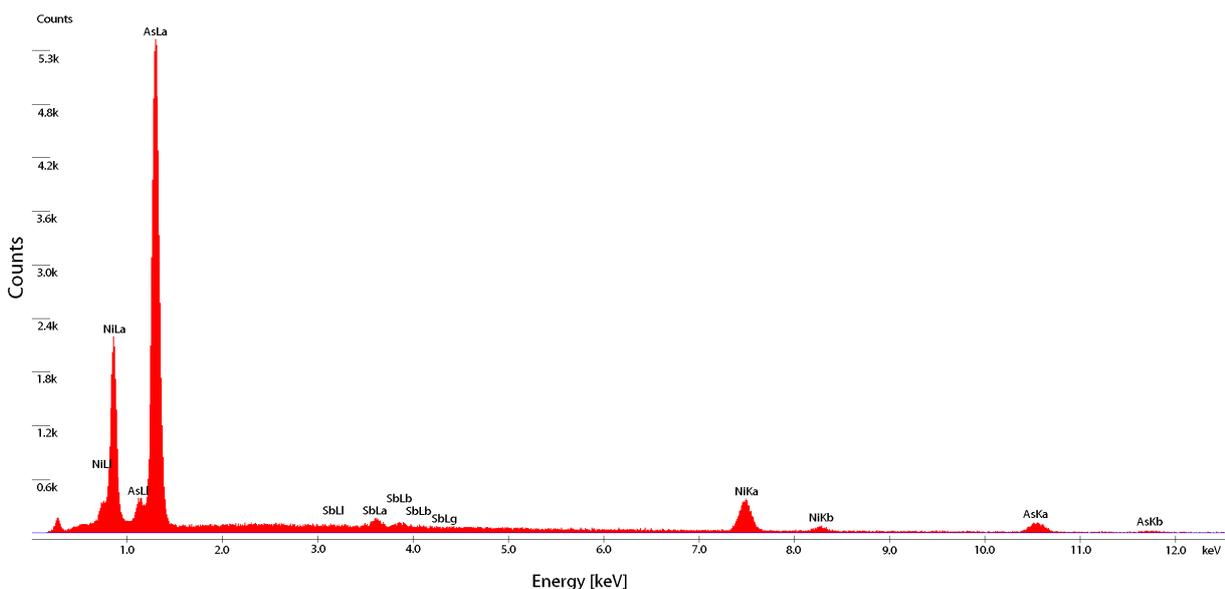


Abb. 10 EDX Spektrum von Rammelsbergit

Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Ergebnisse der Bulk - Analyse der Probe von Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig sind in Tabelle 7 zu sehen. Es wurden neben Anteilen die den sulfidischen Verbindungen zugerechnet werden können auch Anteile die den silikatischen Mineralen angehören gefunden. Die Hauptkomponenten Fe, Ni, As und S stellen Elemente der sulfidischen Minerale dar. Sie können wie erwartet Gersdorffit zugeordnet werden, der in seiner idealen Zusammensetzung zu gleichen Teilen Ni, As und S enthält. Der hohe Fe Gehalt kann durch die Anwesenheit von Chalkopyrit CuFeS_2 erklärt werden, wofür auch der Cu-Gehalt sprechen würde. Der Fe Gehalt ist jedoch nicht nur durch den Einbau in Chalkopyrit erklärbar. Es kann angenommen werden, dass auch im Gersdorffit Fe enthalten ist. Zudem wurde bei früheren erzmikroskopischen Analysen von Proben von Mitterberg, Mühlbach am Hochkönig Pyrit identifiziert. Die Analyse lässt darauf schließen, dass der in der Probe gefundene Gersdorffit auch Co enthält. Die geringe Menge an Sb kann ebenfalls dem Gersdorffit zugesprochen werden. Der silikatische Anteil der Probe kann durch die Anwesenheit von Quarz, Feldspat und Muskovit erklärt werden.

Der Glühverlust der Probe ist nicht alleinig auf die Verdunstung von Wasser zurückzuführen. Ein möglicher Vorgang während des Glühens ist das "Rösten" der sulfidischen Phasen. Dieses "Rösten" könnte zu dem für eine Sulfidprobe recht niedrigen S-Gehalt geführt haben. Ebenfalls kann As bei diesen Temperaturen bereits verdampfen.

Tabelle 7 Röntgenfluoreszenzanalyse der Probe aus Mitterberg, die Werte sind aufgeteilt nach Anteilen die den silikatischen und sulfidischen Komponenten zuzurechnen sind; LOI ... Glühverlust

	Konz. (%)	Absoluter Fehler (%)
LOI	13,27	
SiO ₂	23	0,09
Al ₂ O ₃	3,5	0,04
CaO	0,25	0,006
Na ₂ O	0,50	0,01
K ₂ O	0,33	0,007
Cl	0,061	0,003
FeO	8,1	0,02
Co	1,6	0,006
Ni	12	0,02
Cu	3,1	0,008
As	19	0,02
Sb	0,095	0,003
S	15	0,03
Σ	~ 100	

3.3. Pulverdiffraktometrie

Die RFA-Analyse konnte mit dem Ergebnis der Pulverdiffraktometrie (Abb. 11) gut korreliert werden. Es wurden kleine Mengen an Muskovit gefunden, welche die gefundenen Alkalien und Al enthalten. Außerdem wurden Quarz sowie Chalcopyrit gefunden. Gersdorffit, dessen Peaks im Diffraktogramm deutlich aufgespalten sind, wurde in zwei Varietäten identifiziert und ist offenbar zoniert oder in 2 Generationen vorhanden. Neben einem sehr reinen Gersdorffit konnte auch ein Co-hältiger Gersdorffit an das Diffraktogramm angepasst werden.

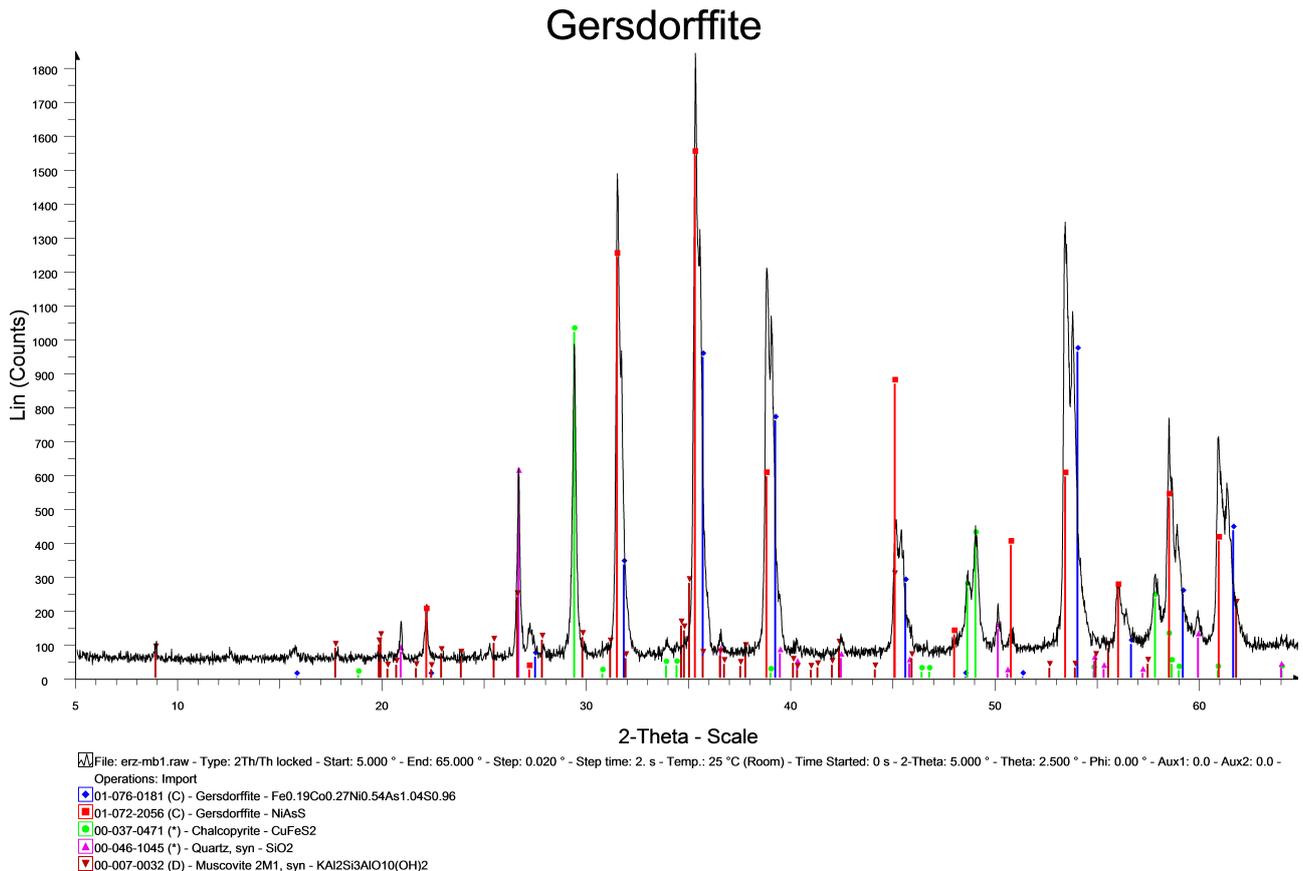


Abb. 11 Pulverdiffraktogramm der Gersdorffit Probe von Mitterberg

Die Verfeinerung mit der Software Topas (Abb. 12) ergab für den reinen Gersdorffit Zellparameter von $a=5,680(10)\text{\AA}$ und für den Co-hältigen Gersdorffit $a=5,645(20)\text{\AA}$. Für den reinen Gersdorffit geben Booki & Tsinober (1954) $a=5,681$ mit der empirischen Formel NiAsS. Bayliss (1982) gibt für den Co-hältigen Gersdorffit $a=5,622(3)\text{\AA}$, mit der empirischen Formel $(\text{Fe}_{0,19}\text{Co}_{0,27}\text{Ni}_{0,54})\text{As}_{1,04}\text{S}_{0,96}$ an. Die semiquantitative Analyse der Probe ergibt 13,37% Quarz, 13,51% Chalkopyrit, 32,5% reinen Gersdorffit und 40,62% Co-hältigen Gersdorffit.

Das Diffraktogramm ist durch ein starkes Rauschen geprägt, wofür möglicherweise eine zu kurze Messzeit verantwortlich ist.

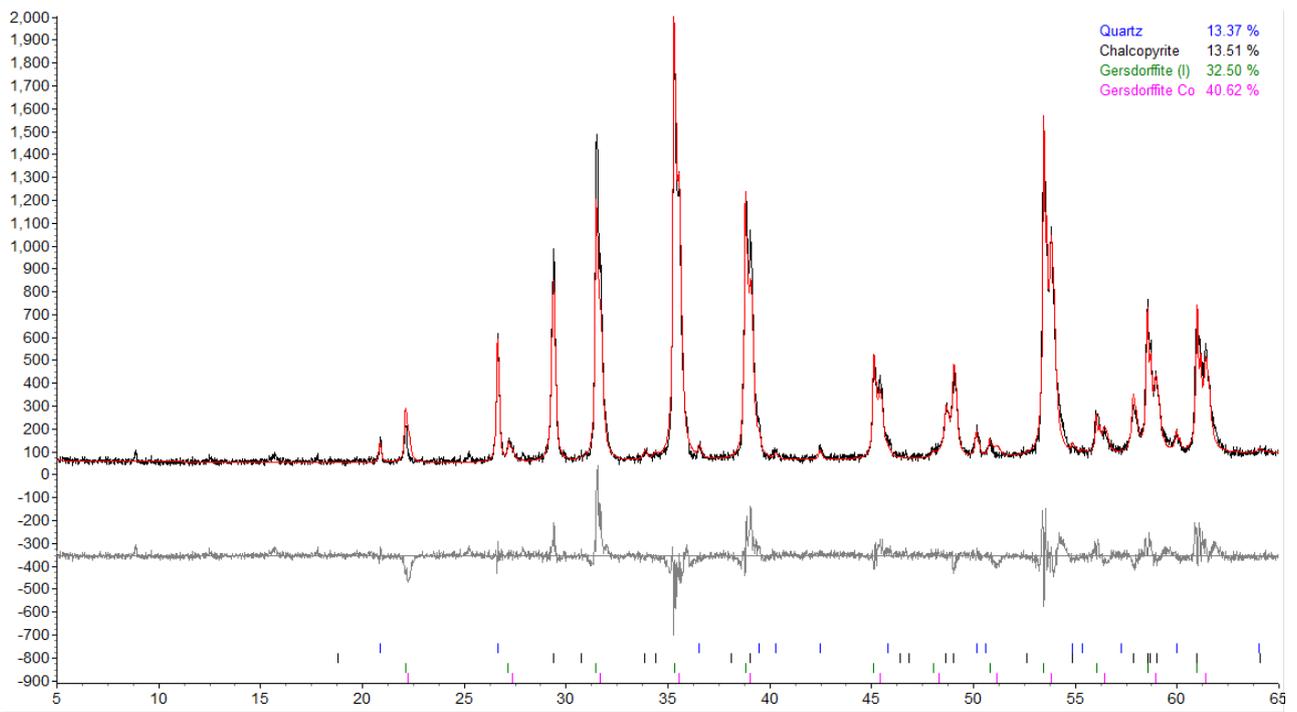


Abb. 12 Verfeinertes Diffraktogramm der Probe Mitterberg

4. Diskussion

Die gesammelten Analysen konnten zwei der Hauptphasen, Nickelin und Gersdorffit der Probe von der Zinkwand bestätigen. Der "Ni-Skutterudit" erfordert, aufgrund der chemischen Analyse, die Überlegung ob es sich eher um einen As-reichen Gersdorffit handelt. Außerdem wurden zwei weitere Phasen gefunden, Ullmannit und Rammelsbergit, wobei es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war zu unterscheiden ob es sich bei der gefundenen Phase tatsächlich um Rammelsbergit oder um den chemisch gleichen, jedoch strukturell verschiedenen Pararammelsbergit handelt. So besitzt Rammelsbergit die Raumgruppe Pnm und Pararammelsbergit die Raumgruppe Pbca (Strunz, 2001).

Alle gefundenen Minerale der Probe der Zinkwand enthalten zu geringen Anteilen Sb, ebenso ist in der Probe von Mitterberg Sb enthalten. Interessant zu erwähnen ist, dass der Gersdorffit der Zinkwand geringe Mengen und zwar bis 0,75 Gew% an Co enthält und der Gersdorffit aus Mitterberg wahrscheinlich ebenfalls Co einbaut. Dies kann jedoch nicht anhand der durchgeführten Analysen festgestellt werden, da es sich dabei um Bulk-Methoden (RFA, XRD) handelt. Wenn man die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse aber mit den Analysen von Scott (Downs RT, 2006; RRUFF ID: R070343) vergleicht, zeigt sich eine Übereinstimmung der Daten. Scott beschreibt Gersdorffite aus Mitterberg, deren chemische Analyse bis zu 0,01 Gew% Co ergibt. Die Korrelation des Diffraktogramms mit Referenz - Daten zeigte eine Übereinstimmung mit einem Co-hältigen Gersdorffit, welcher jedoch 9,35 Gew% Co eingebaut hat.

Von früheren klassischen, mineralanalytischen Versuchen am Nickelin der Zinkwand, welcher blaue Borax Schmelz-Perlen zeigte, wurde angenommen, dass im Nickelin Co enthalten ist. Die EDX Analyse hat dies aber nicht bestätigt (Co < 0,01 Gew%). Die charakteristische Blaufärbung der Borax Perle kann jedoch schon bei sehr geringen Mengen Co auftreten, oder durch beigemengte Co-hältige Minerale verursacht sein.

"Ni-Skutterudit", zeigt eine ungewöhnlich große Menge an S in der chemischen Analyse und ist an As stark abgereichert. Er enthält zudem Fe und Co, was zu erwarten ist, da Ni-Skutterudit eine Mischkristall-Reihe mit Skutterudit bildet (Abb. 1). Die allgemeine Formel für Ni-Skutterudit wird von der International Mineralogical Association mit NiAs_{3-x} (IMA List of Minerals, January 2014) angegeben. Üblich sind auch folgende Angaben: $(\text{Ni,Co})\text{As}_{3-x}$

oder $(\text{Ni},\text{Co})\text{As}_{3-2}$. Die mittlere berechnete Formel für "Ni-Skutterudit" in der vorliegenden Arbeit lautet $(\text{Ni}_{1,27}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,07})_{1,43}(\text{As}_{1,85}\text{Sb}_{0,04})_{1,89}\text{S}_{0,68}$. Es gibt jedoch keine Publikationen über Ni-Skutterudite mit weniger als 1,9 Formeleinheiten As. Klemm (1965) gibt in seiner Arbeit einen Schwankungsbereich des Metall-Arsenverhältnis von 1:1,9 bis 1:3,3 an. Für die Probe der Zinkwand wäre eine auf $\Sigma(\text{Me})=1$ normierte Formel $(\text{Ni}_{0,89}\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,05})_{1,0}(\text{As}_{1,29}\text{Sb}_{0,03})_{1,32}\text{S}_{0,48}$. Der Wert liegt weit unter den publizierten Minimal-Werten für das Metall-Arsenverhältnis von 1:1,9. Zudem gibt Klemm (1965) an, dass speziell die Ni-reichen Skutterudite besonders hohe Metall-Arsenverhältnisse um 1:3 bis 1:3,3 besitzen, während die Fe-reichen Skutterudite niedrige Metall-Arsenverhältnisse aufweisen. Deshalb kann man die Überlegung anstellen, dass es sich hier nicht um Ni-Skutterudit handelt, sondern um einen As-reichen Gersdorffit. Die berechnete Formel für $\Sigma=3$ lautet $(\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,05})_{1,06}(\text{As}_{1,35}\text{Sb}_{0,03})_{1,38}\text{S}_{0,51}$. Fanlo et al. (2004) geben in ihrer Arbeit einen As-reichen Gersdorffit mit der variierenden Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0,65-0,98}\text{Co}_{0,02-0,27}\text{Fe}_{0,00-0,06})\text{As}_{1,28-1,75}\text{S}_{0,28-0,77}$ an. Die Zusammensetzung des "Ni-Skutterudits" entspricht dieser Zusammensetzung des As-reichen Gersdorffits. Unterstützt wird die Annahme eines As-reichen Gersdorffits durch Paar & Chen (1979), die in ihrer Arbeit von der bereits erwähnten Gersdorffit "Komponente I" an der Zinkwand berichten, welche sie unter anderem auch röntgenographisch untersucht haben und welche dem in dieser Arbeit beschriebenen "Ni-Skutterudit" chemisch sowie vom Reflexionsvermögen entspricht. Paar & Chen (1979) geben für die "Komponente I" die chemische Formel $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{1,0}(\text{As},\text{Sb})_{1,27}\text{S}_{0,6}$ an mit einem Reflexionsvermögen von 56,2% (589nm). Die in dieser Arbeit für "Ni-Skutterudit" bzw. einen As-reichen Gersdorffit berechnete Formel für und $\Sigma(\text{Me})=1$ lautet $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})_{1,0}(\text{As},\text{Sb})_{1,32}\text{S}_{0,48}$ (siehe oben). Das Reflexionsvermögen für "Ni-Skutterudit" wurde mit ~52% beim Okular Photometer und mit 51 - 55% beim Leitz MPV2 gemessen.

Bei den Rändern die Gersdorffit zwischen "Ni-Skutterudit" und Nickelin bildet könnte es sich um Reaktionssäume handeln. Der S-Gehalt im "Ni-Skutterudit" ist ungewöhnlich hoch, dies könnte zu einer S-Abfuhr geführt haben. Dieser S wäre dann für die Bildung von Gersdorffit an den Rändern des "Ni-Skutterudites" zum Nickelin zur Verfügung gestanden.

Generell gehören zum Ni-Co-As-System in der Natur folgende Hauptkomponenten: Nickelin, Skutterudit-Mischreihe, Safflorit, Rammelsbergit, Pararammelsbergit und Maucherit ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$). Diese Minerale gehen bei As-Konzentrationschwankungen leicht ineinander über. Während eine Arsenabfuhr von Nickelin zu Maucherit führt, ist eine

Arsenzufuhr bei fast allen Nickelproben zu beobachten und führt zur Bildung von Rammelsbergit und bei höherer Arsenierungsstufen von Ni-Skutterudit (*Ramdohr, 1975*).

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analysen sollten mit Vorsicht betrachtet werden, da die Messung ohne passenden Standard durchgeführt wurde und dies zu verfälschten Ergebnissen führen kann. So könnte es sich bei kleinen Konzentrationen auch um Artefakte handeln.

5. Literaturverzeichnis

- Bayliss, P.* (1982): A further crystal structure refinement of gersdorffite. *Am. Mineral.* 67, 1058 - 1064.
- Booki, G. B., Tsinober, L. I.* (1954): The X-Ray structure analysis of Cobaltine, Gersdorffite and Ullmanite. *Tr. Inst. Kristallogr., Akad. Nauk SSSR* 9, 239
- Criddle, A.* (1993): The quantitative data file for ore minerals. London: Chapman & Hall. 3. Aufl.
- Egger, H., Krenmayr H. G., Mandl G. W., Matura A., Nowotny A., Pascher G., Pestal G., Pistochnik J., Rockenschaub M. und Schnabel W.* (1999): Geologische Übersichtskarte der Republik Österreich 1:2.000.000. Wien: GBA.
- Fanlo, I., Subias, I., Gervilla, F., Paniagua, A, und Garcia B.* (2004): The composition of Co-Ni-Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposit, central Pyrenees, Spain. *Can. Mineral.* 42, 1221–1240.
- Fuchs, H. W.* (1988): Erzmikroskopische und mineralchemische Untersuchungen der Erzvorkommen Zinkwand - Vöttern in den Niederen Tauern bei Schladming. *Archiv f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.* 9, 33-45.
- Hiebleitner, G.* (1929): Das Nickelkobalterzvorkommen Zinkwand-Vöttern in den Niederen Tauern bei Schladming. *Berg- und hüttenm. Jahrb. Montan. Hochschule Leoben* 77, 104-123.
- IMA List of Minerals, January 2014: [http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/IMA_Master_List_\(2014-01\).pdf](http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/IMA_Master_List_(2014-01).pdf); Zugriffsdatum: 02.03.2014
- Mücke, A.* (1989): Anleitung zur Erzmikroskopie: mit einer Einführung in die Erzpetrographie. Stuttgart: Enke.
- Okrusch, M., Matthes, S.* (2009): Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 8. Aufl.
- Paar, W. H., Chen, T. T.* (1979): Gersdorffit (in zwei Strukturvarietäten) und Sb-hältiger Parkerit, $Ni_3(Bi,Sb)_2S_2$, von der Zinkwand, Schladminger Tauern, Österreich. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 26, 59-67.
- Ramdohr, P.* (1975): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin: Akademie-Verlag. 4. Aufl.
- Reimer, L.* (1998): Scanning Electron Microscopy; Physics of Image Formation and Microanalysis. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer Verlag, 2. Aufl.
- Rösler, H. J.* (1991): Lehrbuch der Mineralogie. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie 5. Aufl.

- Downs, R. T.* (2006): The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13. RRUFF ID: R070343; Zugriffsdatum 02.03.2014
- Strunz, H., Nickel, E. H.* (2001): Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System. Stuttgart: Schweizerbart. 9. Auflage
- Tollmann, A.* (1977): Geologie von Österreich. Band 1. Wien: Franz Deuticke

6. Anhang

6.1. Liste der Probenpunkte

Probenname	Mineral
1_10	Gersdorffit
5_9	Gersdorffit
5_10a	Gersdorffit
5_10b	Gersdorffit
5_1c	Gersdorffit
1_4	Rammelsbergit
5_8	Rammelsbergit
5_10c	Rammelsbergit
5_1a	Nickelin
5_1e	Nickelin
1_x	Ullmannit
1_y	Ullmannit
5_1b	Ullmannit
5_1	“Ni-Skutterudit”
5_1d	“Ni-Skutterudit”

6.2. Formeln der EDX-Analysepunkte

Nickelin

	5_1a	5_1e	Mittelwert
As	0,91	0,93	0,92
Sb	0,03	0,02	0,03
Ni	1,06	1,05	1,05
Formel	$Ni_{1,05}(As_{0,92}Sb_{0,03})_{\Sigma=0,95}$		

“Ni-Skutterudit”

$\Sigma=3$			
	5_1	5_1d	Mittelwert
As	1,34	1,43	1,38
S	0,55	0,47	0,51
Sb	0,03	0,03	0,03
Ni	0,94	0,97	0,95
Fe	0,06	0,05	0,05
Co	0,07	0,06	0,06
Formel	$(\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{0,05})_{\Sigma=1,07}(\text{As}_{1,38}\text{Sb}_{0,03})_{\Sigma=1,42}\text{S}_{0,51}$		

$\Sigma=4$			
	5_1	5_1d	Mittelwert
As	1,79	1,90	1,85
S	0,74	0,62	0,68
Sb	0,04	0,04	0,04
Ni	1,26	1,29	1,27
Fe	0,09	0,06	0,07
Co	0,09	0,08	0,09
Formel	$(\text{Ni}_{1,27}\text{Co}_{0,09}\text{Fe}_{0,07})_{\Sigma=1,43}(\text{As}_{1,85}\text{Sb}_{0,04})_{\Sigma=1,89}\text{S}_{0,68}$		

Gersdorffit

	1_10	5_9	5_10a	5_10b	5_1c	Mittelwert
As	1,01	1,03	1,01	0,96	0,96	0,99
S	0,88	0,88	0,88	0,89	0,88	0,88
Sb	0,09	0,06	0,08	0,11	0,08	0,08
Ni	1,02	1,01	1,02	1,02	1,07	1,03
Co	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Formel	$(\text{Ni}_{1,03}\text{Co}_{0,01})_{\Sigma=1,04}(\text{As}_{0,99}\text{Sb}_{0,08})_{\Sigma=1,08}\text{S}_{0,88}$					

Ullmannit

	1_x	1_y	5_1b	Mittelwert
As	0,10	0,12	0,09	0,10
S	0,95	0,94	0,92	0,94
Sb	0,91	0,90	0,91	0,91
Ni	1,03	1,04	1,07	1,05
Formel	$\text{Ni}_{1,05}(\text{Sb}_{0,91}\text{As}_{0,10})_{\Sigma=1,01}\text{S}_{0,94}$			

Rammelsbergit

	1_4	5_8	5_10c	Mittelwert
As	1,94	1,93	1,93	1,93
Sb	0,06	0,07	0,07	0,07
Ni	1,00	1,00	1,00	1,00
Formel	$\text{Ni}_{1,00}(\text{As}_{1,93}\text{Sb}_{0,07})_{\Sigma=2,00}$			