

Verh. Geol. B.-A.	Jahrgang 1978	Heft 3	S. 419-435	Wien, Dezember 1979
Proceed. 3 rd ISMIDA (Leoben, Oct. 7-10, 1977)			S. 245-261	Wien, Dezember 1979

Paragenetische und geochemische Bedeutung der Mineralien von den Bravoit-, Cobaltin- und Linneit-Gruppen in den Polymetallvererzungen des „Strata-Bound“-Typs in den Balkaniden

VON JORDANA MINČEVA-STEFANOVA*)

Mit 3 Abbildungen, 4 Tafeln und 1 Tabelle

Schlüsselwörter

Paragenesen
Geochemie
Bravoite
Cobaltine
Linneite
Schichtgebundene Erzlagerstätten
Balkaniden
Polymetallvererzungen

Vorwort

Ein charakteristisches Merkmal der Polymetallvererzungen vom „Stratabound“-Typ im Bereich der Balkaniden, oder genauer gesagt im Westbalkan ist die typochemische Beteiligung des Co und Ni in ihnen (MINČEVA-STEFANOVA, 1961). Die Altersverhältnisse und die paragenetische Zugehörigkeit der Mineralien dieser zwei Elemente bieten gewisse Richtlinien für minerogenetische und geochemische Interpretationen, die von Bedeutung für die Kenntnisse über die Mineralogie dieses Lagerstättentyps in der Erdkruste sind.

Folgende Mineralien sind bisher bekannt:

1. verschiedene Zwischenglieder des Dreikomponentensystems $FeS_2-CoS_2-NiS_2$, vorwiegend Bravoite; 2. Nickel-Cobaltin und Kobalt-Gersdorffit; 3. Cupro-Nickellinneit, Siegenit und Nickel-Carrollit; 4. Rammelsbergit und Niccolit; 5. Kobaltsmithsonit (als Primärmineral).

Nomenklaturbemerkungen

Vor Besprechung der einzelnen Mineralien, werden einige Erklärungen hinsichtlich der hier angenommenen Nomenklatur gegeben. Es handelt sich um die Begriffe Bravoit, Nickellinneit und Siegenit.

Ausgehend von der von SPRINGER et al. (1964) festgelegten vollständigen Isomorphiemischung im System $FeS_2-NiS_2-CoS_2$ und den Tendenzen in der neuzeitigen mineralogischen Nomenklatur, wurden in 1971 (MINČEVA-STEFANOVA, 1971) Begründungen geäußert, alle Zwischenglieder des Systems, die gleichzeitig die drei Grundkomponenten mit einem Mindestgehalt von 10 mol% (Abb. 1) enthalten, als Bravoite zu bezeichnen. Die Zwischenglie-

*) Anschrift des Verfassers: Dr. J. MINČEVA-STEFANOVA, Akad. Sci. Sofia, Universität Sofia, Scheinovo 1.

der der entsprechenden Zweikomponentenreihen werden nur als Varietäten der Grundminerale angesehen. Bei diesen Zwischengliedern wird eine Mindestbeteiligung auch der dritten Grundkomponente angenommen (Abb. 1).

Für die Mineralien der Linneit-Gruppe wird die von MINČEVA-STEFANOVA und KOSTOV (1976) vorgeschlagene Artzusammensetzung berücksichtigt. Auf Grund der quantitativen Mikrosondenanalysen, die in den letzten Jahren in der Literatur erschienen sind, werden im mit der Formel $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ bekannten Siegenit-Feld zwei Zusammensetzungen unterschieden. Das sind die Zusammensetzungen NiCo_2S_4 und CoNi_2S_4 , wobei die erste Normalthiospinell, dem Linneit entsprechend, und die zweite als Inverthiospinell, dem Polydymit entsprechend, gedeuter wird. Wegen der größeren Verbreitung in der Natur des Thiospinells mit der Zusammensetzung CoNi_2S_4 , ist für ihn der Name Siegenit beibehalten, und für den Thiospinell mit NiCo_2S_4 -Zusammensetzung der Name Nickellinneit vorgeschlagen. In letzter Zeit fügten CRAIG et CARPENTER (1977) noch ein Mineral dieser Gruppe hinzu – den Fletcherit mit der Formel $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$. Diese Autoren betonen selbst, daß die Zusammensetzung des Minerals von CuNiCoS_4 (verallgemeinert) bis $\text{Cu}_{0.67}\text{Ni}_{2.11}\text{Co}_{0.61}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_4$ schwankt. Eben diese letzte Zusammensetzung begründet die Annahme dieser Autoren für eine Inverskonfiguration in der Struktur, besonders weil Ni^{2+} und Cu^{2+} eine hohe Vorzugsenergie zu der oktaedrischen Koordination besitzen.

Die erstgenannte Zusammensetzung CuNiCoS_4 dieses Minerals berücksichtigend, könnte angenommen werden, daß sich die zweite Zusammensetzung auf nichthomogene Körner bezieht, mit wahrscheinlicher Beteiligung von Polydymit und Verdrängung von Bornit, teilweise von Digenit. Auf Grund dieser Überlegungen sind der Linneit-Gruppe folgende Mineralien zugeschrieben (Fig. 2):

Linneit	–	Co_3S_4
Nickellinneit	–	NiCo_2S_4
Carrollit	–	CuCo_2S_4
Fletcherit	–	CuCoNiS_4
Siegenit	–	CoNi_2S_4
Polydymit	–	Ni_3S_4
Violarit	–	FeNi_2S_4
Greigit	–	Fe_3S_4
Indit	–	FeIn_2S_4
Daubrélith	–	FeCr_2S_4

Kurze Angaben über die paragenetische Mineralassoziationen (Mineralparagenesen) und die einzelnen Co-Ni-Mineralien:

Wie schon erwähnt (MINČEVA-STEFANOVA 1962, 1972), ist die komplizierte Mineralogie dieser Lagerstätten vom Auftreten zweier sulfidischen Mineralisationen verursacht: eine Blei-Zink- und eine Blei-Kupfer-Arsen-Silber-Mineralisation (letztere mit einer kennzeichnenden Beteiligung von Wismut und teilweise Antimon). Die zweite Vererzung verdrängt die Blei-Zink-Mineralisation und verwächst mit ihr oft eng. Jede dieser Vererzungen ist von etlichen, gut differenzierten, paragenetischen Mineralassoziationen gekennzeichnet, deren Ablagerungsfolge eine bestimmte geochemische Entwicklung widerspiegelt (Abb. 3).

Diese paragenetischen Mineralassoziationen, die hier kurz Mineralparagenesen genannt werden, sind folgende:

I – für die Blei-Zink-Vererzung: Pyrit- (mit beheblichem Anteil an Markasit); Dolomit-Zinkblende-; Bleiglanz-Zinkblende- (mit bedeutendem Anteil von Pyrit und Markasit und geringem an Wurtzit); Bleiglanz-; drei Karbonatparagenesen.

II – für die Blei-Kupfer-Arsen-Silber-Vererzung: Schwerspat-; Bornit-Tennantit-Kupferkies- mit zwei Subparagenesen – Tennantit-Bornit und Tennantit-Kupferkies, die entspre-

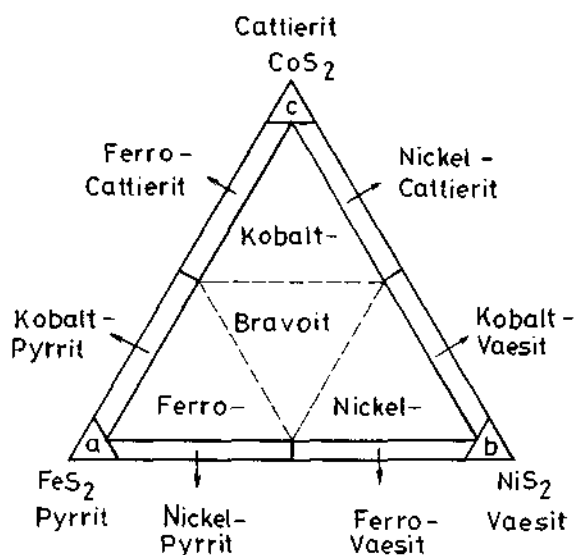


Fig. 1: Diagramm des Systems $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2\text{-CoS}_2$ mit Bezeichnung der Mineralien- und Varietätenfelder.

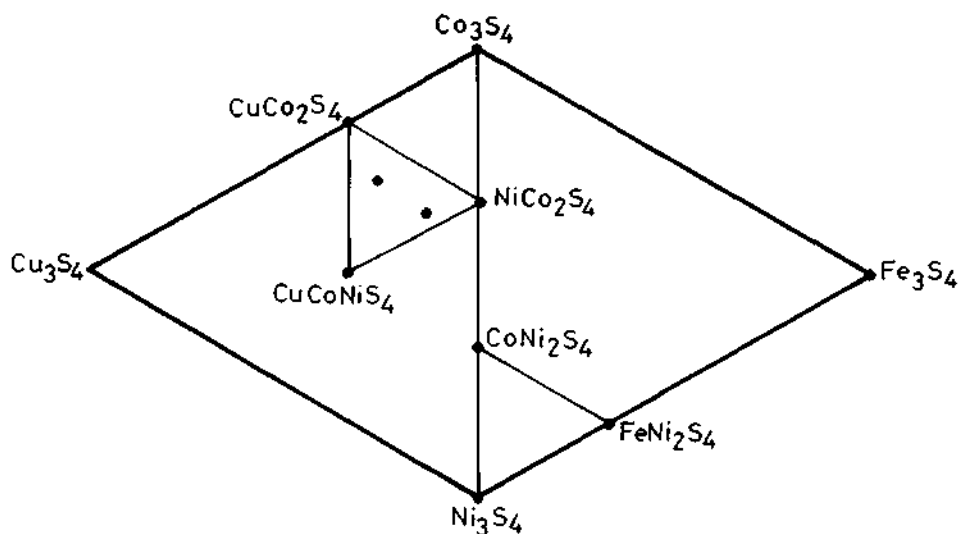


Fig. 2: Nach Vokes (1967) zusammengestelltes Diagramm mit Bezeichnung der Mineralienarten nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Zusätzliche Linien zeigen die Isomorphiefelder zwischen dem Linneit, Carrolit, Nickellinneit und Fletcherit und zwischen dem Siegenit, Polydimit und Violarit mit Greigit.

Die zwei Punkte sind die Projektionen der chemischen Zusammensetzung des Cupro-Nickellinneits (Taf. 1) und Nickel-Carrolits (Taf. 1). Ihr Fe-Gehalt (0,20 Gew.% beim ersten und 0,34 Gew.% beim zweiten) ist nicht dargestellt.

chend Tennantit-Bornit- und Tennantit-Kupferkies-Erzkörper bilden; Bleiglanzparagenese, die ebenfalls Erzkörper bildet, die inbetracht der ersten eine vertikale Zonalität aufweisen; Bornit-Chalkosin- und Silber-Sulfosalze-, als zwei Subparagenesen einer Paragenese, wobei die erste in dem Bereich der Tennantit-Bornit-Vererzung entwickelt ist und die zweite – in dem Bereich der Kupferkies- und Bleiglanzvererzung; Stromeyerit-Calcit- und Silber-Sulfosalze-, ebenfalls als zwei Subparagenesen einer faziell gekennzeichneten Paragenese, wie bei der vorhergehenden Paragenese. Abschließend ist eine Calcit-Paragenese verbreitet.

Bemerkenswert ist, daß der Pyrit als Hauptmineral nur in der Blei-Zink-Vererzung beteiligt ist und bei der zweiten ein untergeordnetes bis seltenes Mineral verbleibt. Die Bleiglanzparagenese der Pb-Zn-Vererzung unterscheidet sich von der Bleiglanzparagenese der zweiten Vererzung damit, daß der Bleiglanz in der ersten von Zinkblende und Pyrit begleitet wird, wogegen der Bleiglanz in der zweiten von Tennantit und Kupferkies, teilweise auch von Bornit begleitet wird.

Das in Abb. 3 dargestellte Diagramm der Mineralparagenesen ist für alle Lagerstätten des besprochenen Typs im Westbalkan verallgemeinert, deshalb sind die Altersverhältnisse der Mineralien der einzelnen Paragenesen nicht bezeichnet. Charakteristische Nebengesteine für diese Lagerstätten sind die Karbonatsedimente der mittleren, teilweise unteren Trias. Zu diesen Lagerstätten rechnet man noch die Pb-Cu-As-Ag-Vererzungen in untertriadischen und unterjurassischen Sandsteinen, sowie die schwachen Polymetallvererzungen in paläozoischen Phyllitoidgesteinen, wo letztere an vererzte Sandsteine angrenzen (MINČEVA-STEFANOVA, 1972).

Der Bravoiit, zusammen mit Ni-haltigem Pyrit oder Nickel-Pyrit ist in den Lagerstätten, die in triadischen Karbonatgesteinen eingeschlossen sind, das verbreiteteste Co-Ni-Mineral, das auch das kennzeichnendste ist. Er beteiligt sich nur an der Pyrit- und Bleiglanz-Zinkblendeparagenese von der Pb-Zn-Vererzung und assoziiert immer mit reichlich abgelagerten Pyritaggregaten, die stets auch von Markasit begleitet sind. Bei der Pyritparagenese umfaßt der Bravoiit oft drusenartige Markasitanhäufungen und ist von Pyrit umgeben (Tafel I-1), d. h. ist an der Grenze der beiden Mineralien entwickelt. Bei der Bleiglanz-Zinkblendeparagenese ist er definitiv mit dem in dieser Paragenese als Hauptmineral auftretenden collomorphen Pyrit in traubig-nierigen Aggregaten verbunden (Tafeln I-2, 3, 4). Inmitten letztgenannten sind oft Zonen von strahligem Markasit festzustellen. Der Bravoiit in collomorphen Überzügen folgt nach diesem Markasit, ist aber für die Randzonen des rhythmisch abgelagerten Melnikovitpyrits charakteristisch (Tafel I-2). Die Bravoiitzonen erreichen höchstens eine Breite von 0,05 mm. Das Mineral baut oft Pyrit (mit Ni-Gehalt) – Bravoiit-Sphärolite auf (Tab. I-3, 4), die in dem Grenzbereich des Melnikovitpyrits verbreitet sind.

Der Bravoiit verdrängt ebenfalls einzelne Zonen des metasomatisch entwickelten Pyrits, der die Bleiglanzmetakristalle von der früheren Dolomit-Zinkblendeparagenese umfaßt (MINČEVA-STEFANOVA, 1971) (Tafel II-1, 2).

Die Diagnostik des Minerals ist im Artikel von 1971 angegeben, in dem auch die chemische Mikrosondenuntersuchung des collomorphen Bravoiits (Tafel I-2) einbeschlossen ist, die im BRGM, Frankreich mit einer Cameco-Microsonde durchgeführt worden war. Gemäß dieser Analyse ist das Mineral von einer fast gleichwertigen Beteiligung des Co, Ni und Fe in ihm und einem gewissen Gehalt an Zn und Pb gekennzeichnet, verursacht von Adsorptiven feindispersierten Einschlüssen von Mineralien dieser zwei Elemente.

Kürzlich meldeten SHADLUN et al. (1975) eine Analyse für Bravoiit, wieder von der Lagerstätte Sedmočislenitz, die einen Arsengehalt bis etwa 14 Gew.% in diesem Mineral zeigt. Wie von den Arsenverteilungskurven (entlang eines Profils) dieser Autoren abzulesen ist, entwickelte sich die Verteilung zonal und entgegengesetzt zum Schwefelgehalt, und entspricht dabei einer steilen Steigerung des Co- und Ni-Gehaltes. In diesem Zusammenhang

INTENSITÄT DER SEKUNDÄREN DOLOMITISATION INTENSITÄT DER ERZLAGERUNG ERZMINERALISATIONEN	CHEMISMUS	ELE- MEN- TE (Au)	ARSE- NIDE (Fe)	SULFO- ARSENIDE (Fe)	SULFIDE											SULFOSALZE			OXI- DE	HAL- LOI- DE	SUL- FATE	CARBO- NATE					
		Ag-Hg	Ni - Co	Ni-Co-Fe	Ni - Co - Fe	Zn -	Cu -	Pb	(Au)	Ag -	Hg	As -	Sb -	Bi	Pb	As	Si	Fe	Ca	Ba	Sr	Ca	Zn	Mg	Co		
	MINERALIEN UND PARAGENETISCHE MINERAL-ASSOZIATIONEN (PAR.)	SILBER- AMALGAM NICCOLIT	RAMMEL- SBERG Co-ARSENID n. b.	KOB- GERSDORF- FIT NICK-COBALTIN ARSENIDES	SIEGENT Cu-NICKELLINNEIT	NICK-CARROLLIT NICK-CATTILIT	BRAYOIT NICK-PYRIT KOB-PYRIT	PYRIT MARKASIT	ZINKBLENDE WÜRTZIT	BORNIT KUPFERMIES CHALKOSIN	DIGENIT BLEIGLANZ	ARANTHIT STROMEYERIT MAKINSTRYIT	BALKANIT CIRRIABARIT	TENNANTIT	TETRAEDRIT FRIEBERGIT WITTICHENIT	AIKINIT PEARCEIT A PEARCEIT B POLYBASIT ? STEPHANIT ?	JORDANIT UNBESTIMMIES	QUARZ HAEMATIT FLUORIT	BARYT	COELESTIN GIPS	KOB-SMITHSONIT DOLOMIT CALCIT						
SYNCHRONE KORB POST- SYNCHRONE	BLEI-ZINK- DOLOMIT	VORVERERZUNGS-DOLOMIT PAR.																									
		PYRIT PAR.																									
		DOLOMIT-ZINKBLENDE PAR.																									
		BLEIGLANZ-ZINKBLENDE PAR.																									
		BLEIGLANZ PAR. CALCIT PAR. KARBONAT PAR.																									
SYNCHRONE	BLEIKUPFER-ARSEN-SILBER	BARYT-DOLOMIT PAR.																									
		BARYT PAR.																									
		TENNANTIT-BORNIT PAR.																									
		TENNANTIT-KUPFERKIES PAR.																									
		BLEIGLANZ PAR.																									
		BORNIT-CHALKOSIN PAR.																									
		SILBER-SULFOSALZE PAR.																									
		STROMEYERIT-CALCIT PAR. SILBER-SULFOSALZE-CALCIT PAR.																									
CALCIT PAR.																											

Fig. 3: Diagramm der paragenetischen Mineralassoziationen in den betrachteten Lagerstätten.
Die Stärke der Kennzeichnung der einzelnen Mineralien entspricht ihrer relativen Mengenbeteiligung in der Lagerstätte.

vermuten SHADLUN et al. (1975) das Absondern von Ni-Co-Arsenidenstreifchen, die wegen ihrer kleinen Ausmaße unbewiesen verblieben sind. Der von SHADLUN et al. (1975) beschriebene Bravoit entspricht durchaus dem nach Pyrit metasomatisch gebildeten Bravoit (Tafel II-1, 2).

Diese zusätzlichen Erkenntnisse erlauben die Annahme, daß der Arsengehalt der Bravoite in der Lagerstätte nur für diese Bravoite charakteristisch ist, die sich metasomatisch nach Pyrit entwickelten. Der Pyrit selbst ist von einem schwankenden, doch im allgemeinen höheren Arsengehalt gekennzeichnet (MINČEVA-STEFANOVA, 1961). Während der metasomatischen Entwicklung des Bravoits, erfolgte wahrscheinlich eine Neuverteilung des Arsengehaltes des Pyrits mit Formierung auch von sehr feinen Zonen von Co- oder Co-Ni-Arseniden.

Nur für die schwachen Vererzungen in den paläozoischen Phyllitoidgesteinen sind in enger Paragenese mit Dickit Zonalkristalle charakteristisch, die von Zonen von Pyrit, Ni-haltigem Pyrit, Nickel- und Kobalt-Pyrit, Bravoit und Nickel-Cattierit aufgebaut sind (Tafel II-3, 4 und Tafel III-1, 2), (MINČEVA-STEFANOVA, 1971). Die Größe dieser Kristalle variiert zwischen 0,0014 und 0,3 mm. An Hand der vom Autor (MINČEVA-STEFANOVA, 1971) veröffentlichten Angaben über die relativen Intensitäten des Fe, Co und Ni, gemäß der unkorrigierten halbquantitativen Mikrosondenuntersuchung der Bravoitzonen, äußerten SHADLUN et al. (1975) die unakzeptable Meinung, daß die entsprechenden Zonen nicht zum Bravoit gehören, sondern zum Pyrit. Diese Zonen haben deutlich ganz andere optische Eigenschaften als der Pyrit und die Röntgenaufnahmen von der Mikrosonde zeigten in ihnen gleichzeitig einen hohen Co-, Ni- und Fe-Gehalt.

Der Nickel-Kobaltglanz ist mit den Hauptmineralien der Bornit-Tennantit-Kupferkiesparagenese verbunden (Abb. 3) in Form von einzelnen idiomorphen Kristallen, die manchmal als Skelette entwickelt und in verschiedenem Grade korrodiert sind. Die Kristalle erreichen eine Größe von 3–5 μm (Tafel IV-1, 2). Sie entstanden zuerst in submikroskopischen Dimensionen im Bornit und wuchsen später als größere Kristalle vor dem Tennantit. Bei der Verdrängung des Bornits vom Tennantit und Kupferkies, beteiligen sich die Primärkristalle an einer Sammelkristallisation. Die Beschreibung des Minerals, sowie die Charakteristik der folgenden Mineralien sind in einer anderen Arbeit des Autors (MINČEVA-STEFANOVA, 1975) veröffentlicht.

Der Kobalt-Gersdorffit ist in sehr feinkörnigen Aggregaten (Tafel IV-3, 4) und idiomorphen Kristallen mit Dimensionen von etwa 3×3 oder $5 \times 5 \mu\text{m}$ verbreitet. Eine Zonalität tritt sehr selten auf, wobei er orientiert auf sehr feinen Pyritkristallchen aufwächst. Er gehört offenbar zu der Bleiglanzparagenese von der Pb-Cu-As-Ag-Vererzung, und ist eins der allerfrühesten Mineralien, nach Dolomit und sporadischem Pyrit. Einige chemische Daten sind in der Tab. 1 gegeben. Der schwankende Co-Gehalt, der höhere As-Gehalt über 1 Atom) und das stärkere Reflexionsvermögen führen zu der Vermutung, daß dieser Gersdorffit submikroskopische Einschlüsse von Kobaltarsenid enthält.

Der Cupro-Nickellinnet*) ist das verbreitetste Mineral mit dem verhältnismäßig größten Ni- und Co-Gehalt in der Pb-Cu-Vererzung. Man findet ihn in isometrischen Kristallen (Tafel IV-1, 2) von 3×3 bis $140 \times 140 \mu\text{m}$. Die kleinsten Kristalle sind idiomorph und im Bornit eingeschlossen, zwar in der Nähe oder an seiner Grenze mit dem Tennantit. Die größten Kristalle gehören meist der Tennantit-Kupferkies-Subparagenese an und sind in verschiedenem Grade korrodiert. Diese Verhältnisse bedeuten, daß der Cupro-Nickellinnet vor dem Tennantit und dem Kupferkies entstanden ist, und seine Entwicklung von der Verdrängung des Bornits seitens des Tennantits beeinflusst wurde. Seine Verbreitung im

*) Dieses Mineral ist zunächst als Cupro-Siegenit von dem Autor (MINČEVA-STEFANOVA, 1975) beschrieben.

Bornit vollzieht sich im Wege der Metasomatose, doch höchstwahrscheinlich beim Umgruppieren der früher gebildeten, submikroskopischen Kriställchen.

Der Siegenit (Tab. 1) beteiligt sich an den schwachen Polymetallvererzungen in den paläozoischen Phyllitoidgesteinen und ist ein charakteristisches Mineral für die Bleiglanzparagenese der Pb-Cu-Vererzung. Er folgt dem Markasit, mit dem die Bildung dieser Paragenese anfängt, und ist von Tennantit, Kupferkies und vorwiegend Bleiglanz korrodiert (Tafel III-2). In idiomorphen Kristallen kommt er oft in den Hohlräumchen der in verschiedenem Grade aufgelösten, früher entstandenen Zonalbravoitkristallen, besonders von der Kobalt-Pyrit-Zone dieser Kristalle (Tafel III-2) vor. Er verdrängt auch stark die Zonen dieses Minerals, sowie vom Nickel-Cattierit.

Der Nickel-Carrollit wird nur in der Bleiglanzparagenese der Pb-Cu-Lagerstätten, in mit Sandsteinen festgestellt. Er ist ebenfalls eines der frühesten Minerale in der Paragenese, in der der sporadische Pyrit als Vorläufer vorkommt, und wird auch von Tennantit, Kupferkies und besonders intensiv von Bleiglanz verdrängt (Tafel III-3, 4). Das Mineral ist in idiomorphen Kristallen und körnigen Aggregaten verbreitet, die hier und da kleine Nester bilden – bis 0,3 mm. In seinem Chemismus steht er dem Cupro-Nickellinit sehr nahe (Taf. 1). Die Projektionen der chemischen Zusammensetzung dieser zwei Mineralien in dem nach VOKES (1967) aufgestellten Diagramm (Abb. 2) liegen in dem Linneit-Carrollit-Nickellinit-Fletcherit-Feld.

Die Nickelsenide beteiligen sich als seltene Mineralien in Assoziation mit Bi-Sulfosalzen an der Silberparagenese (Abb. 3), deren Ablagerungen die Pb-Cu-Vererzung verdrängen.

Der Kobaltsmithsonit kommt als sehr kleine korrodierte Kristalle in zahlreichen Dolominsternen und Äderchen vor, die unmittelbar nach der Pb-Zn-Vererzung gebildet wurden und von den Trümchen der Pb-Cu-Vererzung durchsetzt sind. An der Paragenese des Kobaltsmithsonits beteiligen sich weiterhin Quarz, Schwespat, Calcit und sporadisch Bleiglanz und Cleiophan (MINČEVA-STEFANOVA, 1955, 1974).

Geochemische und genetische Deutungen

Die Lagerstätten der besprochenen Mineralien entstanden unter niedrigem Druck (unter oberflächennahen Bedingungen) und niedrigen Temperaturen: 100–70° C bei der Pb-Zn-Vererzung und höchstens 150–130°C bei den Pb-Cu-Vererzungen.

Von der Übersicht der paragenetischen Zugehörigkeit der einzelnen Co- und Ni-Mineralien ist ersichtlich, daß die Mineralien des Dreikomponentensystems $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ nur für jene Mineralparagenesen charakteristisch sind, die von der Anwesenheit des Pyrits als Hauptmineral gekennzeichnet sind.

Umgekehrt, markieren die Mineralien der Cobaltin- und Linneit-Gruppe die Mineralparagenesen, deren Hauptmineralien immer schwefelarm sind – Tennantit, Bornit, Kupferkies, Chalkosin, Bleiglanz u. a. m. Ein Hinweis für die Mineralbildung in einem schwefelarmen Milieu ist die Ablagerungsdauer des Tennantits und sein verhältnismäßig frühes Entstehen – teilweise zusammen mit dem Bornit und vor dem Kupferkies. Diese Besonderheit zeigt noch die große Aktivität des Arsens.

Die kontrollierende Rolle des Schwefels für die paragenetische Verteilung der betrachteten Mineralien ist nicht nur von der Konzentration und Aktivität dieses Elements bestimmt, sondern auch von dem Zustand der Schwefelionen – S^{2-} oder S_2^{2-} . So verdeutlicht sich noch die Rolle des Ph des mineralbildenden Milieus. Unter den Bedingungen einer größeren Aktivität der S_2^{2-} -Ionen ist das pH der Lösungen ein zusätzlicher maßgebender Faktor für die Kristallisation der Zwischenglieder des Systems $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$. Wenn man die nahen paragenetischen Beziehungen des Bravoits von den Lagerstätten in Karbonatge-

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung, Mikrohärté und a_0 mancher von den betrachteten Mineralien

Mineral	Co	Ni	Cu	Fe	As	S	VHN kg/mm ² bei 50 g	a_0
Lagerstätte	Gewicht % Atomzahlen							
Kobalt-Gersdorffit	6,19	26,52	0,16	0,65	44,78	15,95	500	5,667 ± 0,004 Å
Izremec	0,19	0,81	0,004	0,02	1,07	0,90		
Kobalt-Gersdorffit	2,40	33,60	—	1,10	47,00	14,40	n. b.	n. b.
Bakára	0,07	1,00	—	0,03	1,10	0,80		
Cupro-Nickellinnet	33,00	17,31	8,56	0,20	0,13	39,60	493–550	9,444 ± 0,004 Å
Múžo	1,76	0,93	0,42	0,01	—	3,88		
Cupro-Nickellinnet	31,14	17,22	9,58	0,33	—	41,54	493–550	9,439 ± 0,004 Å
Bakára	1,62	0,90	0,46	0,02	—	3,98		
Siegenit	24,29	31,28	1,90	0,92	—	41,45	588–645	n. b.
Rakov Dol (in Pz)	1,26	1,63	0,09	0,05	—	3,96		
Nickel-Carrollit	32,35	8,86	16,63	0,34	—	41,58	480–485	9,463 ± 0,04 Å
Rakov Dol (in T ₁)	1,70	0,47	0,81	0,02	—	4,01		

steinen zum Pyrit und dem Markasit, oder der Schalenblende (letztere mit Beteiligung von Wurtzit) in Betracht nimmt, schließt man, daß die Isomorphiemischung in diesem System sich bei einem leicht um 7 schwankenden pH vollzieht. Dasselbe beweist auch die Bildung der zonalen Bravoitkristalle, inmitten der paläozoischen Phyllitoidgesteine, in direkter paragenetischer Verbindung mit Dickit. Letztgenanntes Mineral kristallisierte gleich nach den Zonalkristallen, also waren die Al^{3+} -Ionen zur Zeit der Kristallisation der Zwischenglieder des betrachteten Systems in den Lösungen.

In der Ablagerungsfolge der Co- und Ni-Mineralien von Pb-Cu-As-Ag-Vererzung ist im großen und ganzen die folgende Reihe festzustellen:



Die an Co reicheren Mineralien sind zuerst abgelagert und dann die an Ni reicheren. Davon kommen die Sulfoarsenide früher als die Sulfide. Die Nickel-Arsenide sind mit den schwefelarmen Mineralien: Silbersulfosalze, Akanthit, gediegenes Silber verbunden.

Die typochemische Beteiligung des Co und Ni in den Lagerstätten vom „Stratabound“-Typ in den Balkaniden veranschaulicht die geochemischen Besonderheiten des westbalkanischen metallogenetischen Gebietes. Diese Beteiligung könnte auf den basischeren paläozoischen Vulkanismus im Westbalkan zurückzuführen sein, und dann auf die Mobilisation der im paläozoischen Grund gestreuten Co und Ni, während der alpidischen Vererzungsprozessen.

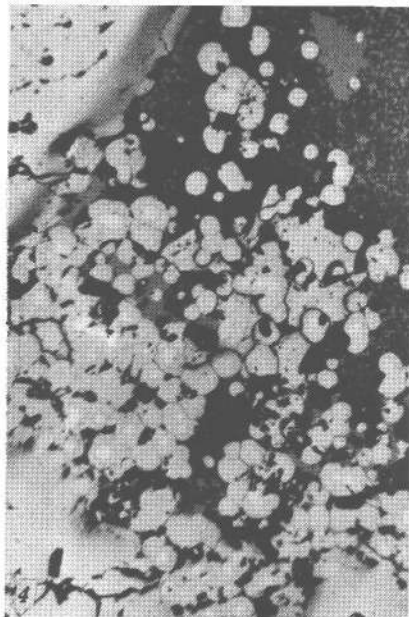
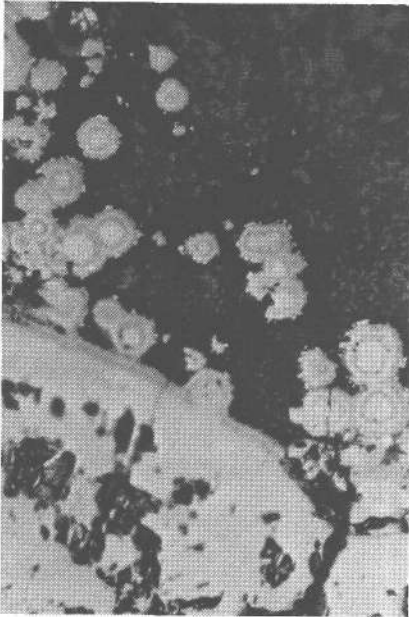
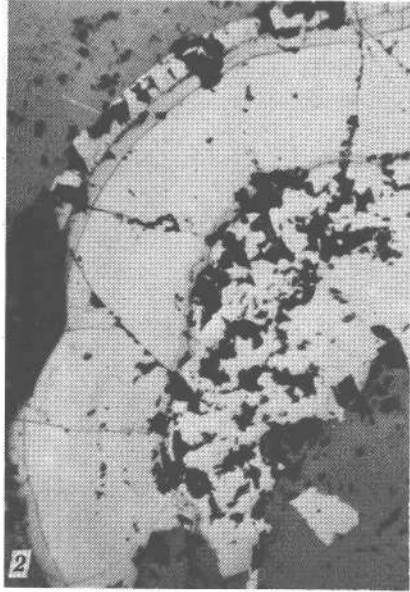
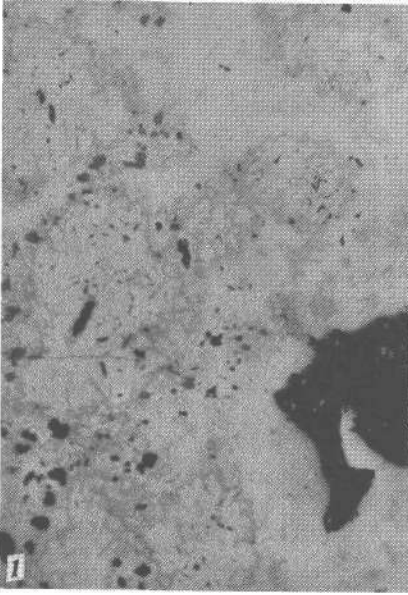
Die Beteiligung des Co und Ni, sowie die Pb-Cu-As-Ag-Vererzung unterscheiden die besprochenen Lagerstätten der Balkaniden von den „Stratabound“-Typ Lagerstätten in den Alpen. Das Vorkommen der letztgenannten Vererzung zeigt, daß die erzbildenden Vorgänge fördernde Bruchtektonik in den Balkaniden längere Zeit anhielt und ein stärkerer Faktor war.

Literatur

- CRAIG, J. R. & CARPENTER, A. B.: Fletcherite, $Cu (Ni, Co)_2S_4$, a New Thiospinel from the Viburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. – *Econ. Geol.*, 72, 480–486, Blacksburg 1977.
- MINČEVA-STEFANOVA, J.: Mineralogie und Entstehung der Blei-Zink-Kupfer-Lagerstätte Sedmočislenici im Westbalkan. – *Trav. Géol. Bulgarie, Sér. géoch. et gites metallif. et non-metallif.*, 2, 157–257 (in Bulgarisch, Zusammenfassung in Deutsch), Sofia 1961.
- MINČEVA-STEFANOVA, J.: Zwischenglieder der FeS_2 - NiS_2 - CoS_2 -System in den Lagerstätten vom Typ Sedmočislenici. – *Bulg. Acad. Sci., Bull. Geol. Inst. – Ser. Geochem., Mineral. a. Petrogr.*, 20, 69–89 (in Bulgarisch, Zusammenfassung in Deutsch). Sofia 1971.
- MINČEVA-STEFANOVA, J.: Mineral Composition and Origin of the Stratiform Polymetallic Ore Deposits in the Balkanides Compared with the Stratiform Lead-Zinc Deposits of the Alps. – 2nd Internat. Symposium on the Mineral Deposits of the Alps, Ljubljana, 301–313. = *Geologija: razprave in povocila* 15, Ljubljana 1972.
- MINČEVA-STEFANOVA, J.: Nickelian Cobaltite, Cuprosiegenite, Nickelian Carrollite and Cobaltian Gersdorffite from the Stratiform Polymetallic Deposits in the Western Stara Planina Mountains. – *Geochem., Mineral. a. Petrol., Bulg. Acad. Sci.*, 3, 31–52 (in Bulgarian, English summary), Sofia 1975.
- MINČEVA-STEFANOVA, J. & PENČEVA E.: A Sphalerite-Smithsonite Paragenesis. – *Probl. of Ore Deposition. – Fourth IAGOD Symposium, Varna*, 2, 303–310, Sofia 1974.
- MINČEVA-STEFANOVA, J. & KOSTOV, I.: On Siegenite and the „Miscibility“ between Linnaeite and Polydymite. – *Geochem., Mineral. a. Petrol., Bulg. Acad. Sci.*, 4, 35–56, Sofia 1976.
- SHADLUN, T. N., TRONEVA N. V. & VELCHEV, V.: Arsenic-containing Pyrite and Bravoite from the Sedmočislenitsi Deposit. – In: *Isomorphism in Minerals*, 113–122, Moskva: „Nanka“ 1975 [Russ.].
- SPRINGER, G., SCHACHNER-KORN D. & LONG, J. V. P.: Metastable Solid Solution Relations in the System FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 . – *Econ. Geol.*, 59 (3–4), 475–491, Blacksburg 1964.
- VOKES, F. M.: Linnaeite from the Precambrian Raipas Group of Finnmark, Norway. – *Min. Deposita*, 2, 11–25, Berlin 1967.

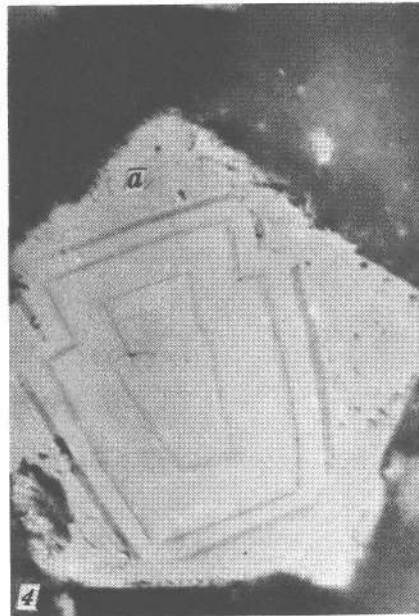
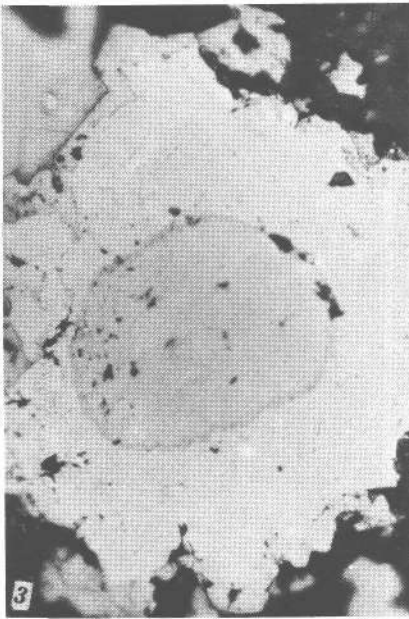
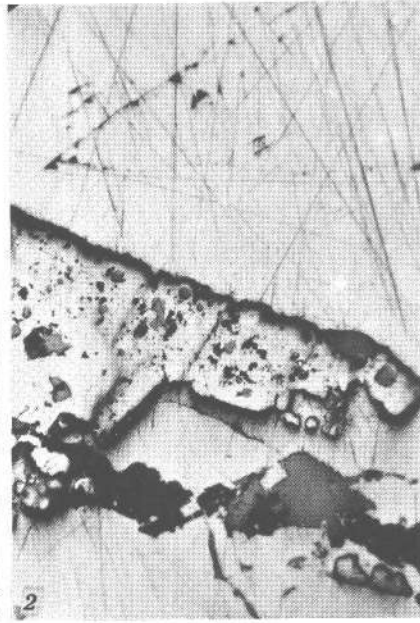
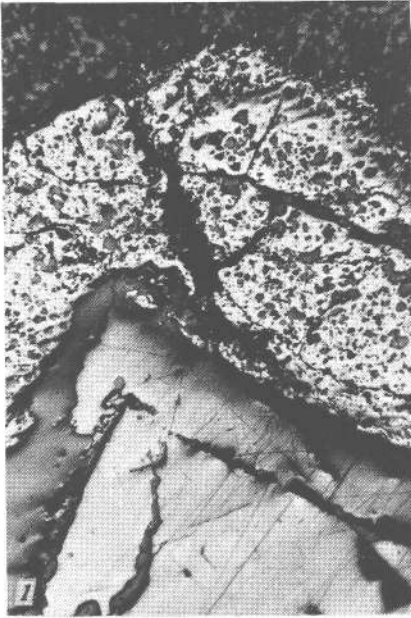
Tafel 1

1. Bravoi (dunkelgrau) von Pyrit umfaßt umgibt korrodierte, drusenartige Markasitanhäufungen. Lagerstätte Sedmočislenitzi. $\times 70$.
2. Collomorpher Pyrit, der mit collomorphem Bravoi (hellgrau) alterniert und von ihm umgeben ist. Inmitten der Pyritzonen ein Streifen von Markasitkristallen, die von Bravoi umfaßt sind. Lagerstätte Sedmočislenitzi (in T₂). $\times 70$.
3. Von Nickel-, teilweise Kobalt-Pyrit und Bravoi konzentrisch aufgebaute Sphärolite. Die Randzone von einzelnen Pyritkristallchen (weiß). Die Sphärolite unmittelbar um den collomorphen Pyrit gebildet, der einen Streifen von Markasitkristallen einschließt und mit Bravoi (grau) besonders in der Randzone alterniert. Lagerstätte Sedmočislenitzi. $\times 330$.
4. Konzentrische Pyrit-Bravoi-Sphärolite in dem Grenzberich von collomorphem Pyrit. Lagerstätte Sedmočislenitzi. $\times 160$.



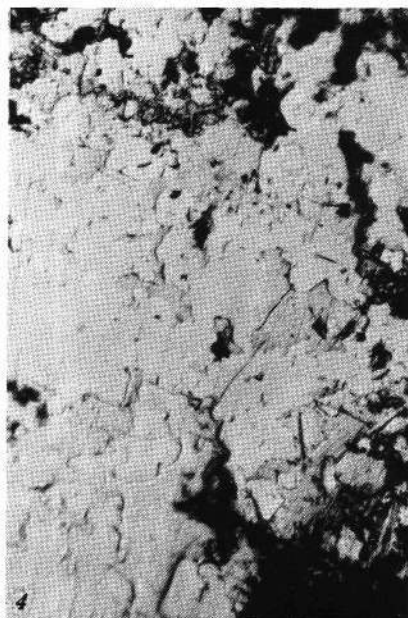
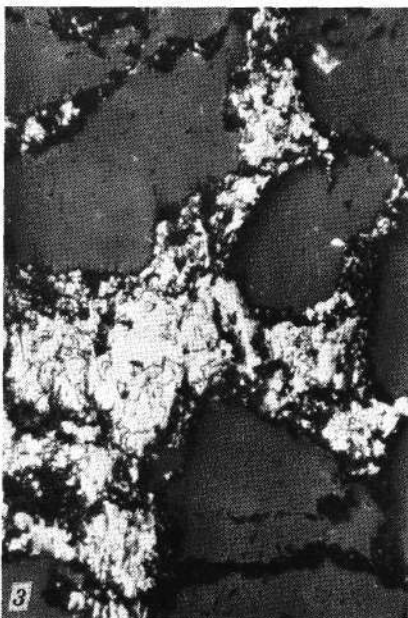
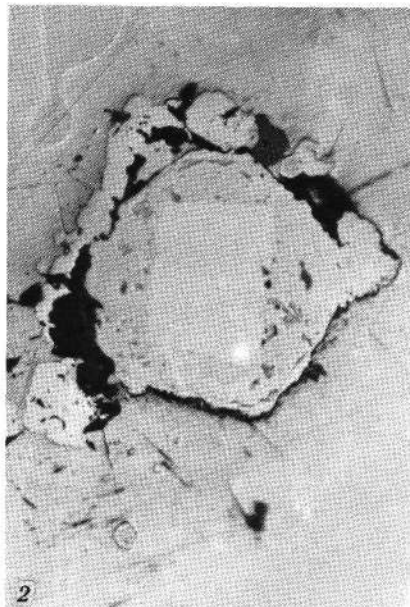
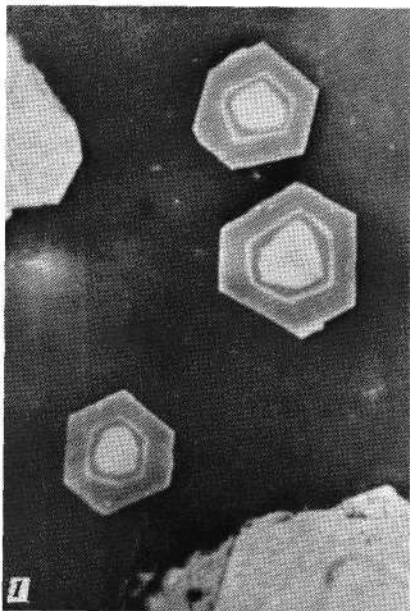
Tafel 2

1. Bleiglanzmetakristall, stufenweise von metasomatischem Pyrit umfaßt, der teilweise von Bravoit verdrängt ist. An der Grenze entstand zuletzt ein Karbonat. Lagerstätte Sedmočislenitzi. $\times 40$.
2. Detail vom in Abb. II-1 gezeigten Kristall. Der vor dem erneuten Wachstum des Bleiglanzmetakristalls entstandene Pyritstreifen von Bravoit teilweise verdrängt. $\times 360$.
3. Zonalkristall mit Bravoitkern, der von einer schmalen Zone ebenfalls aus Bravoit, doch mit anderer Zusammensetzung umgeben ist. Die äußere Pyrit (?) -Zone ist von Markasit verdrängt. Lagerstätte Rakov-Dol (in Pz). $\times 300$.
4. Zonalkristall von Pyrit (weiß), Ni-haltigem Pyrit (grau-weiß), Nickel-Pyrit (grau) und Kobalt-Pyrit (Zone a) aufgebaut. Letzterer von Siegenit schwach verdrängt. Die äußere Zone von Nickel-Pyrit von Nickel-Cattierit teilweise verdrängt. Lagerstätte Rakov-Dol (in Pz). $\times 1200$.



Tafel 3

1. Zonalkristalle aufgebaut von Kobalt-Pyrit (weiße Zonen) und Nickel-Carrterit (dunkelgrau in verschiedenen Schattierungen). Die Randzone aus Pyrit. Lagerstätte Rakov-Dol (in Pz). $\times 1500$.
2. Zonalkristall mit Änderung der Habitusentwicklung. Die Innenzone aus Pyrit, die Außenzone aus Kobalt-Pyrit, intensiv gelöst. In den neugebildeten Hohlräumchen idiomorphe Siegenitkristalle. Letzteres Mineral kristallisierte auch außerhalb des Zonalkristalls, dessen Umriß von schmaler Pyritzone markiert ist. Zuletzt Bleiglanz. Lagerstätte Rakov-Dol (in Pz). $\times 400$.
3. und 4. Nickel-Carrollit von Bleiglanz korrodiert. Lagerstätte Radkov-Dol (Vererzung in untertriadischen Sandsteinen). $\times 150$, bzw. 410.



Tafel 4

1. Nickel-Cobaltin (weiß mit hohem Relief) und Cupro-Nickellinnet (hellgrau) stark von Kupferkies (grau) und Tennantit (dunkelgrau) korrodiert. Dolomitmetakristalle – schwarz. Lagerstätte Mázó (in T₂). ×300.
2. Einzelkristalle von Nickel-Cobaltin und idiomorpher Kristall von Cupro-Nickellinnet von Kupferkies (hellgrau) und Tennantit (dunkelgrau) verdrängt. Lagerstätte Mázó. ×170.
3. Bleiglanzäderchen mit paragenetischen großen Dolomitkristallen, welches teilweise in einen Streifen von feinkörnigem Kobalt-Gersdorffit (ebenfalls mit Dolomit paragenetisch) eindringt. Der Gersdorffitstreifen grenzt an eine tonig-mergelige Zwischenlage im Karbonatgestein. Lagerstätte Izremec (alte Grube). ×130.
4. Kobalt-Gersdorffit von Bleiglanz stark korrodiert. Dunkelgrau – Reste vom Karbonatgestein; schwarz – Dolomitmetakristall. Lagerstätte Bakára. ×250.

