

BOHUSLAV CAMBEL, JÁN JARKOVSKÝ, JOZEF KRIŠTÍN*

**STUDIUM DER DISTRIBUTION VON MIKROELEMENTEN
IN CHALKOPYRITEN ANHAND
DER ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDE**

(Taf. I—VIII, Abb. 1—6)

Kurzfassung: Die Autoren orientieren sich in diesem Artikel auf die spezifische Erforschung von Mikroelementen in Chalkopyriten unter der Elektronenstrahlmikrosonde. Es hat sich gezeigt, dass die Forschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde wirkungsvoll zur Lösung der Frage über die Stellung der Mikroelemente in Mineralen beitragen kann. Diese Forschung bestätigte die Voraussetzungen der Verfasser, dass Ag, Zn, Sn, Cd, Bi, Ni und Co im Chalkopyrit teils als isomorphe Bestandteile, teils als Bestandteile von Mikroinklusionen anderer Minerale auftreten. Die Autoren versuchten auf Grund der schon vordem festgestellten Durchschnittsgehalte an angeführten Elementen, sowie auf Grund der Forschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde die Konzentrationsintervalle festzulegen, die an der Grenze isomorphen und anisomorphen Auftretens dieser Elemente im Chalkopyrit liegen.

Резюме: Авторы этой статьи специально ориентируются на исследование микрэлементов в халькопиритах под микрозондой. Было обнаружено, что исследование под электроновой микрозондой может активно помочь при решении вопросов положения микрэлементов в минералах. Это исследование подтвердило наше предположение, что Ag, Zn, Sn, Cd, Bi, Ni, Co находятся в халькопирите частично как изоморфное вещество, частично как микровключения в других минералах. Авторы попытались на основании среднего содержания приведенных элементов, определенных ранее, также как и на основании исследования под микрозондой установить концентрационные интервалы этих элементов в халькопирите.

Diese Arbeit ist als zweite Etappe der geochemischen Erforschung von Chalkopyriten zu betrachten, die vordem anhand spektrochemischer Methoden studiert wurden und deren geochemische Charakteristik bereits dargelegt wurde. Die Ergebnisse sind in der Zeitschrift „Geologický zborník Slov. akadémie vied — Geologica Carpathica“ (B. Cambel, J. Jarkovský 1971) veröffentlicht worden.

In der obenzitierten Arbeit sind die Histogramme der Gehalte an Mikroelementen in Chalkopyriten, ihre durchschnittlichen Gehalte und die Angaben über ihre Gehaltsfrequenzen angeführt worden. Das Problem der Stellung und der Formen des Auftretens der Mikroelemente wurde bloss erwähnt. Detaillierter befassten sich die Verfasser mit der Frage der Reinheit des separierten Chalkopyrits, wobei der Reinheitsgrad als ausschlaggebender Faktor zur Bestimmung des Mikrochemismus des Chalkopyrits befunden wurde. Auch wurde angeführt, dass es schwer ist, die Reinheitsstufe der analysierten Probe mit den üblichen optischen Methoden (chalkographisch), noch vor dem ausseparieren der Probe, aus dem Anschliff zu kontrollieren, da sich die analysierte Probe fast immer mehr oder minder von der studierten unterscheidet.

* Univ.-Prof. RNDr. B. Cambel, DrSc., Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, Štefániková ul. 41; Univ.-Doz. RNDr. J. Jarkovský, CSc., Lehrstuhl für Geochemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava, Paulinyho-Tótha 1/II; J. Krištín, Fakultätsarbeitsstätte der Röntgen-Mikroanalyse, Chemisch-technologische Fakultät der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava, Jánska 1.

In der ersten Phase ist von den Autoren die spektrochemische Kontrolle der Reinheit angewendet worden (B. Cambel, J. Jarcovsý 1971) und in der gegenwärtig vorgelegten Arbeit werden auch die Kontrolle anhand der Elektronenstrahlbmikrosonde und die chalkographische Kontrolle erwähnt, welche an den selben Analysenproben durchgeführt wurden, welche auch der spektrochemischen Analyse unterzogen worden sind.

Vorgegangen wurde folgendermassen: nach der Auswertung der spektrochemischen Analysen wurden anhand ebendieser Analysen die Probentypen bestimmt, die für das Studium der Homogenität der Kristalle und im Hinblick auf die Stellung der Mikroelemente in Chalkopyriten geeignet sind. Die zu feinem Korn zerkleinerten und ausseparierten Chalkopyritproben wurden in Dentaacryl eingebettet. Nachher wurden von den so zubereiteten Proben Anschlüsse verfertigt, die zuerst chalkographisch, sodann unter der Elektronenstrahlmikrosonde studiert wurden. Die Proben sind freilich auch nur potentiell mit den analysierten Proben identisch; deshalb ist auch in einem geringen Probenanteil ein gewisser Unterschied zwischen chemischer und optischer Analyse zu bemerken.

Dermassen wurden ungefähr 100 Proben studiert. Die Proben, welchen Aufmerksamkeit gezollt werden muss, werden in dieser Arbeit separat diskutiert, es werden ihr Mikrochemismus sowie die Ergebnisse des Studiums unter der Elektronenstrahlmikrosonde angeführt. Die Proben wurden nämlich auf Grund des Mikrochemismus zwecknässig ausgewählt für die Lösung spezifischer Fragen wie z. B. zur Feststellung, ob Sn, Bi, Sb, Ag, Au usw. Bestandteil inkludierter Minerale oder homogen verteilt sind. Es war erforderlich, Proben sowohl mit niedrigen als auch mit hohen Gehalten der genannten Elemente auszusuchen.

Der Chemismus dieser separat unter der Elektronenstrahlmikrosonde studierten und im Artikel zitierten Chalkopyritproben werden in einer besonderen Tabelle angeführt (Tab. 1).

Die Erforschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde führte J. Kristín durch. Verwendet wurde das Gerät japanischer Erzeugung JXA-5A mit einem Auflösungsvermögen von 2000 Å für Rückstosselektronen. Die Nachweisgrenze (Limit of detection) lag bei den studierten Elementen im Intervall zwischen 10^{-2} und $10^{-3}\%$.

Während unter dem chalkographischen Mikroskop festgestellt wurde, ob die Körnchen Chalkopyrits rein, d. h. ohne sichtbare heterogene Beimengungen sind oder durch welche Minerale der Chalkopyrit verunreinigt wird, gewährte das Studium unter der Elektronenstrahlmikrosonde einen Überblick darüber, in welchen Nebengemengemineralen des Chalkopyrits, die studierten Mikroelemente vorzugsweise vorkommen.

Da es bislang noch nicht möglich ist mittels genannter Elektronenstrahlmikrosonde quantitativ-analytische Forschung zu betreiben, ist es nicht möglich die Frage zu beantworten, in welchen Gehaltslimiten, in homogener Streuungsform einige Elemente in Chalkopyriten vorkommen. Es war lediglich möglich, nur indirekt zu bestimmen, dass z. B. dort, wo ein gewisses einzelnes Mikroelement einen bestimmten Limitgehalt übertragt, es sich um dessen heterogenes Auftreten handelt. Den bisherigen Forschungen zufolge können die Durchschnittsgehalte, ermittelt aus den Spektralanalysen von 176 verhältnismässig reinen Chalkopyriten, bis zu einem gewissen Grad für Gehaltswerte betrachtet werden, die im Gebiet an der Grenze zwischen isomorphem und anisomorphem Auftreten liegen; dies bezieht sich auf jene Mikroelemente, bei welchen vom kristallchemischen Standpunkt Isomorphismus vorausgesetzt werden kann. Freilich können in einzelnen Fällen auch Ausnahmen existieren. Bei den einzelnen Mikroelementen wurden folgende Durchschnittsgehalte festgestellt: Mn 31, Pb 17, As 0, Bi 9, Mo 8, Sn 48, V 21, In 7, Cd 8, Zn 188, Ti 43, Ag 55, Ni 19 und Co 7 ppm.

Es muss jedoch erwähnt werden, dass der mittels Spektralanalyse ermittelte verhältnismässig hohe Gehalt an Sn (48 ppm) dem Umstand zuzuschreiben ist, dass die Chalkopyrite des Zips-Gömörer Erzgebirges aussergewöhnlich reich an Mikroinklusionen von Sn-Mineralen sind, die nicht absepariert, und nur mit der Elektronenstrahlmikrosonde festgestellt werden konnten. Was das Zink anbelangt ist es nicht klar, ob dieser verhältnismässig hohe Durchschnittsgehalt (188 ppm) nicht auch durch ähnliche Mikroinklusionen von Sphalerit verursacht worden ist, was aber bislang unter der Elektronenstrahlmikrosonde nicht hat festgestellt werden können. Dort, wo bereits optisch Sphalerit festgestellt wurde, bewegten sich die Gehaltswerte des Zn über 200 ppm. Die Pb-, Sb- und As-Gehalte müssen, obzwar sie niedrig sind wegen ihres sporadischen und unsystematischen Vorkommens, für heterogen betrachtet werden, die aus unabseparierbaren Mikroinklusionen stammen.

Studium der einzelnen Mikroelemente

Es muss erwähnt werden, dass im Hinblick auf den Platzmangel in diesen Artikel nur einige, die Auftrittsformen der Mikroelemente in Chalkopyriten andeutende Beispiele aufgenommen wurden; ähnliche Schlüsse wurden jedoch auch in mehreren weiteren Chalkopyritproben bestätigt.

Die eigentliche Dokumentation der Forschung anhand der Elektronenstrahlmikrosonde wird in dieser Arbeit wegen ebendieses Platzmangels nur an einigen wenigen Beispielen dargelegt, obzwar die Gesamtmenge analytischen Materials beträchtlich ist. Desgleichen wird, mit Rücksicht auf die unausreichende Empfindlichkeit der analytischen Methode, nicht allen Elementen gleiche Aufmerksamkeit gezollt. Die Mikroaufnahmen befinden sich in acht Tafeln (I—VIII) im Anhang.

Methode der Flächenanalyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde

Silber ist ständiger Bestandteil des Chalkopyrits und sein Durchschnittsgehalt wurde mit 55 ppm bestimmt. Unter der Elektronenstrahlmikrosonde wurde bewiesen, dass die erhöhten Silberkonzentrationen von Inklusionen Galenits oder von irgendwelchen Sulfosalzen (Tetraedrit), aber auch von anderen Ag-Mineralen stammen. Als Beispiel diene die analysierte Chalkopyritprobe Nr. 172 (Banská Štiavnica). Die Analyse indiziert erhöhte Gehalte an Ag (440 ppm) und Pb (2570 ppm). An dieser Probe sind in der Nähe der Haarrisse, kleine, heterogene Inklusionen Galenits zu bemerken. Den Aufzeichnungen der Röntgen-Mikroanalyse ist zu entnehmen, dass das Silber an das Pb-Mineral (Galenit) gebunden ist, einseitig als dessen isomorpher Bestandteil, andernfalls als selbständiges Ag-Mineral (Taf. I, Fig. 3).

Die erhöhten Bi-Mengen sind ebenfalls an diese Pb-Ag-Mineralisation gebunden. Die gesenkten Gehalte an Eisen und Schwefel der Probe an den Stellen der heterogenen Inklusionen von Pb-Ag-Mineralen, stellen eine Bestätigung der erwähnten Ag-Pb-Inklusionen dar.

Blei wird von den Verfassern nicht als isomorpher Bestandteil der Chalkopyrite betrachtet, da in einer grossen Anzahl von Proben, zum Unterschied von Silber, Blei nicht vorkommt. Dort, wo Blei analytisch festgestellt wurde, fand man beinahe immer unter dem chalkographischen Mikroskop in vereinzelten Körnchen Bleiminerale (Galenit). Dasselbe bestätigt auch die Forschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde. Außerdem sind der Galenit und weitere Pb-Mineralen, Träger erhöhter Gehalte an Silber und Wismut, was auch die Figuren auf Tafel I (1/4) beweisen.

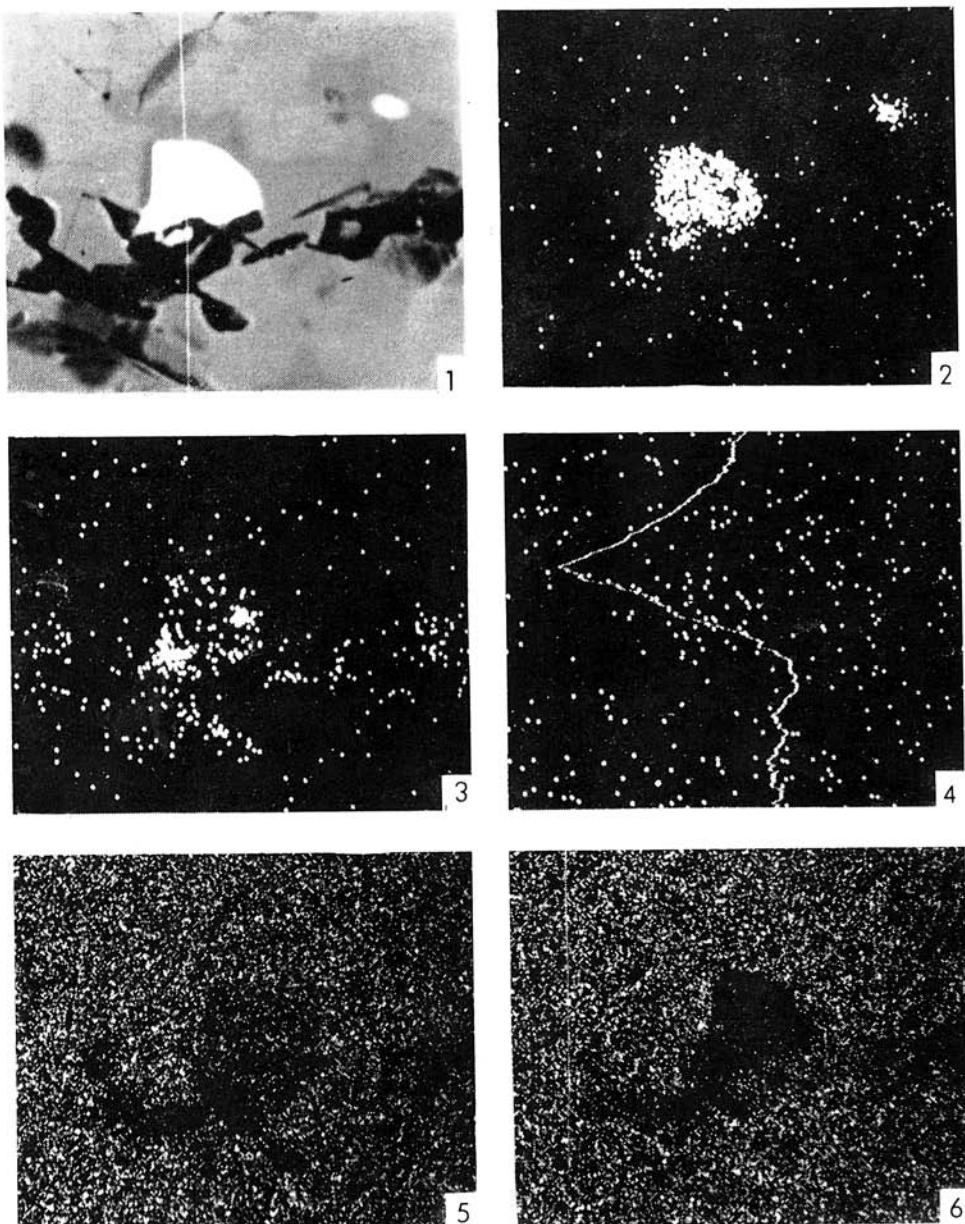
Table 1. Tabellen der spektrochemischen Analysen von Chalkopyritproben, die anhand der RTG-Mikroanalyse studiert wurden. Die Werte sind in ppm angegeben. Die Nummern wurden den Proben vom spektrochemischen Labor gegeben und stellen dessen Arbeitssummern dar.

145	Novoves, Huta	680	—	4600	—	—	—	—	—	—	—
172	B. Štiavnicka	—	≈ 2570	—	—	270	—	—	—	—	—
216	B. Štiavnicka	120	(30)	—	1200	—	(30)	—	—	—	—
312A	Ľubietová	7	(30)	—	10000	—	(30)	—	—	—	—
71	Gelnica	—	—	10000	—	50	—	—	—	—	—
102	Rudňany	230	—	680	—	—	—	—	—	—	—
110	Rudňany	—	(30)	—	—	—	—	—	—	—	—
118	B. Lucia	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
138	Rožňava	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
148	Božňava	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
238	Slovenský	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	Vefká Upa	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
59	Příbram	—	—	3000	500	620	360	—	—	—	—
160	Zálesí	230	50	—	—	—	(30)	—	—	—	—
240	Hrabuščka	—	(10)	—	—	—	(30)	—	—	—	—
R-9	Rudňany	20	—	(300)	—	—	(30)	—	—	—	—
R-23	Rudňany	190	—	—	—	—	(30)	—	—	—	—

In Probe Nr. 46 (Smolnik) (Taf. II, Fig. I) ist der Kontakt zwischen Chalkopyrit (dunkelgrau) und dem Galenit (hellgrau) klar zu erkennen. Es ist ersichtlich (Taf. III, Fig. 3), dass das Wismut isomorph an den Galenit gebunden ist, während es im Chalkopyrit nur in unscheinbaren Mengen vorkommt. Es kann deshalb beurteilt werden, dass die erhöhten Bi-Mengen in den spektrochemischen Analysen (360 ppm), an heterogene Verunreinigungen des Galenits ($Pb > 3000$ ppm) gebunden sind.

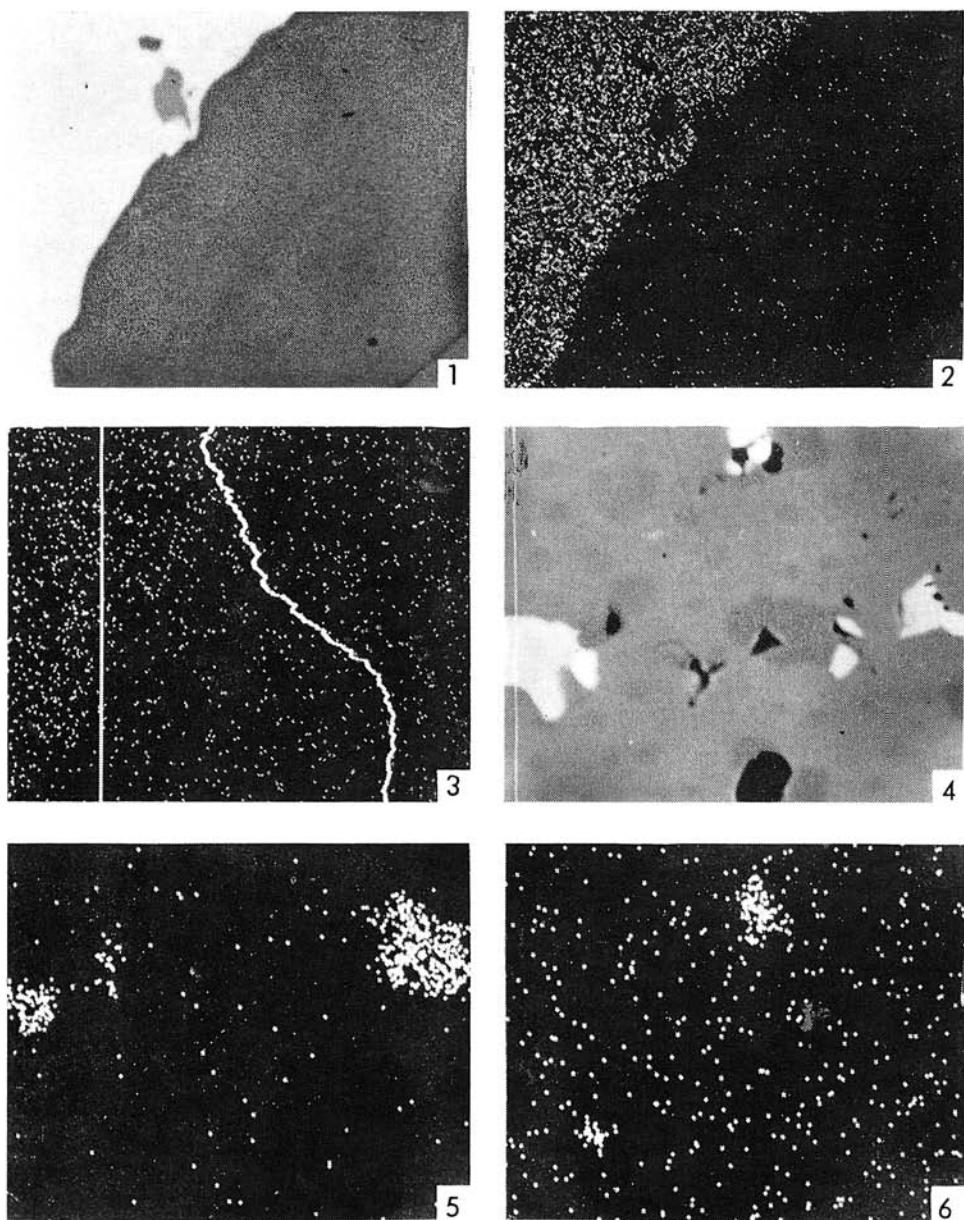
Ein weiteres Beispiel von Verunreinigung durch feine Inklusionen stellt der Chalkopyrit Nr. 313 (Častá), (Taf. II, Fig. 4) dar, in welchem Inklusionen von Sulfosalzen und auch Korynit und Galenit sind. Die Feinheit dieser Mikroinklusionen verhindert die Gewinnung einer reinen monomineralen Chalkopyritfraktion aus der Lagerstätte Častá durch Separation.

Zink wird bei niedrigen Gehalten (etwa bis 200 ppm) für den isomorphen Bestandteil im Chalkopyrit erachtet. Höhere Gehalte dieses Elements bestätigten immer das heterogene Auftreten Sphalerits, was auch durch die Forschung unter der Elektronenstrahlmikroskopie dokumentiert wird. Als Beispiel seien die Mikroinklusionen Sphalerits in der Chalkopyritprobe von Zlaté hory genannt (Taf. III, Fig. 1). Schon der hohe Gehalt an Zn in der Analyse (7400 ppm) weist auf die Gegenwart von Inklusionen eines Zn-Minerals hin. Als Beispiel für Mikroinklusionen Sphalerits im Chalkopyrit kann Taf. III, Fig. 3 (Fichtenhübel, Analysenrn. 113) dienen, das auf die Gegenwart praktisch unabtrennbarer Inklusionen Sphalerits kleiner Ausmasse hinweist. Diese Inklusionen verursachten bei der spektrochemischen Analyse des Zinks dessen verhältnismässig hohe Gehalte (1320 ppm).



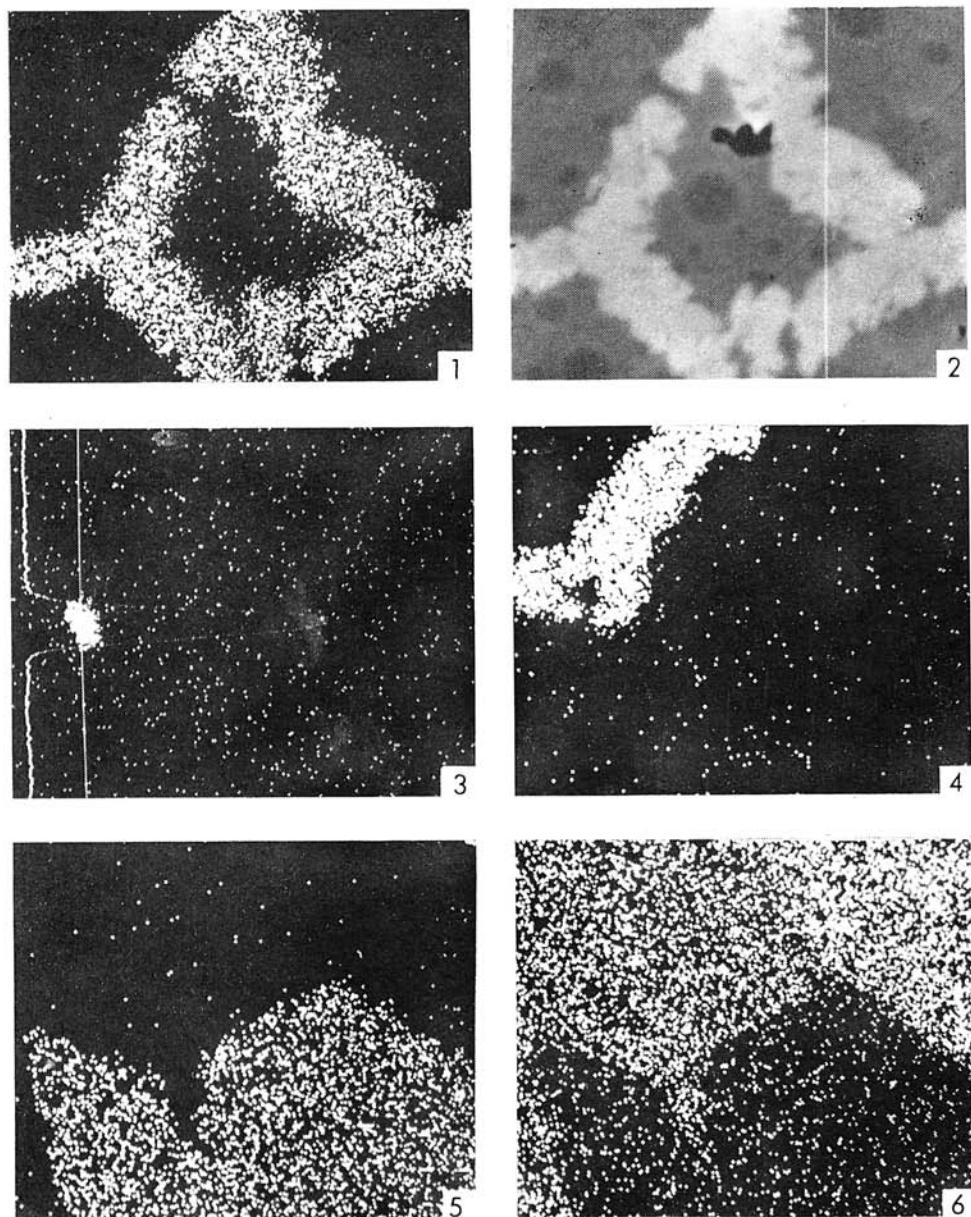
Tafel I

Fig. 1. Komposition, Probe 172, Banská Štiavnica. Im Bild sind die Inklusionen der Ag-Minerale und des Galenits zu sehen der ebenfalls von Körnern Ag-Minerals begleitet wird. 25 kV, Vergr. 600 \times , — Fig. 2, Probe 172, Banská Štiavnica, Pb M und Linie Pb M α , Vergr. 600 \times , 25 kV, Krist. PET, — Fig. 3, Probe 172, Banská Štiavnica, Ag L und Linie Ag L α , Vergr. 600 \times , 25 kV, Krist. PET, — Fig. 4, Probe 172, Banská Štiavnica, Bi L α und Linie Bi L α , Vergr. 600 \times , 35 kV, Krist. LiF, — Fig. 5, Probe 172, Banská Štiavnica, S K α und Linie S K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, PET (0611), — Fig. 6, Probe 172, Banská Štiavnica, Fe K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF.



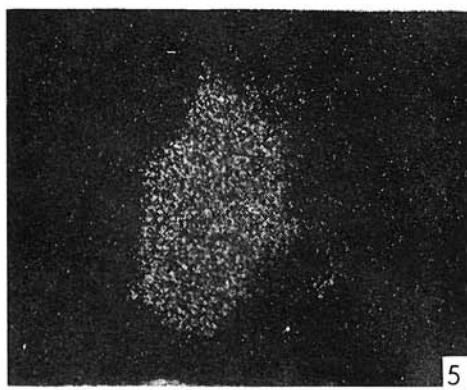
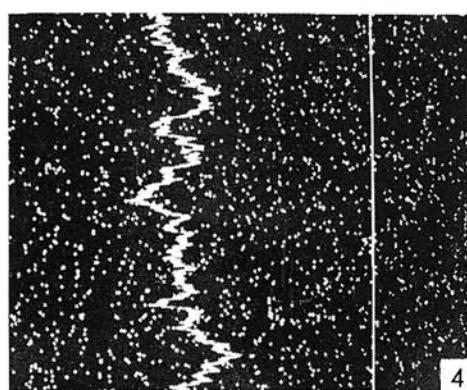
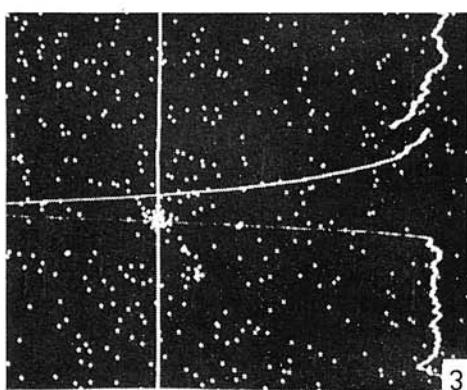
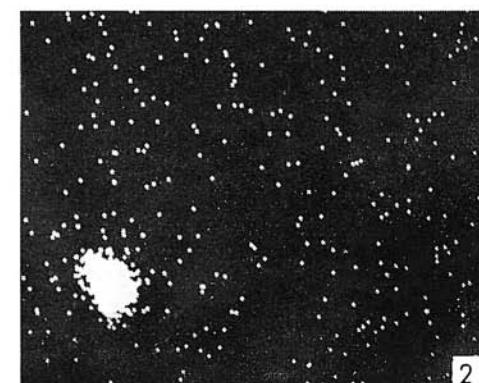
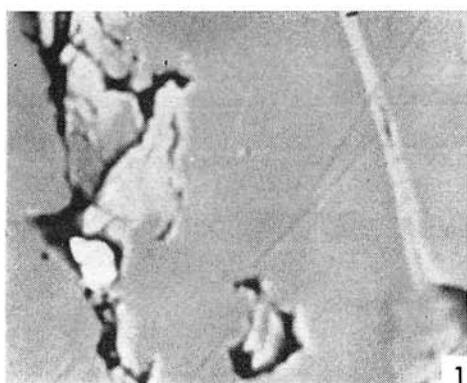
Tafel II

Fig. 1, Probe 46, Smolnik, Galenitkorn (hellgrau) in Chalkopyrit, Komposition, Vergr. 600 X, 25 kV. — Fig. 2, Probe 46, Smolnik, Pb L α (1969), Vergr. 600 X, 25 kV, Krist. LiF. — Fig. 3, Probe 46, Smolnik, Bi L α und Linie Bi L α , Vergr. 600 X, 25 kV, Krist. LiF. — Fig. 4, Probe 313, Častá, Pb+Sb-Mineral (0595), Komp., 600 X, 25 kV. — Fig. 5, Probe 313, Častá, Sb L α , Vergr. 600 X, 25 kV, Krist. QUR. — Fig. 6, Probe 313, Častá, Pb L α und Linie Pb L α , Vergr. 600 X, 25 kV, Kristall LiF.



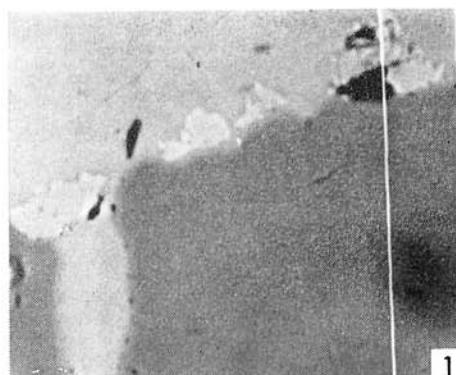
Tafel III

Fig. 1, Probe 168, Zlaté Hory, Komposition, Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 2, Probe 168, Zlaté Hory, Zn K α , 600 \times vergr., 25 kV, Kristall LiF. — Fig. 3, Probe 113, Fichtenhübel, Zn K α und Linie Zn K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, Kristall LiF. — Fig. 4, Probe 148, Rožňava, Zn K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, Kristall LiF. — Fig. 5, Probe 419, Rörös, Zn K α , 600 \times vergr., 25 kV, Kristall LiF. — Fig. 6, Probe 419, Rörös, Fe K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, Kristall LiF.

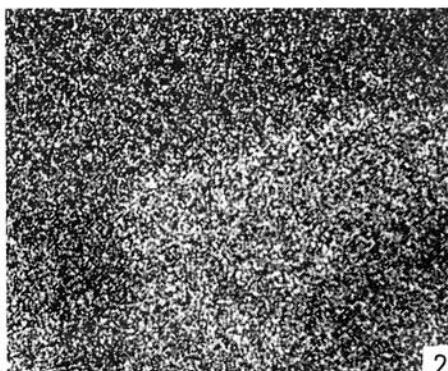


Tafel IV

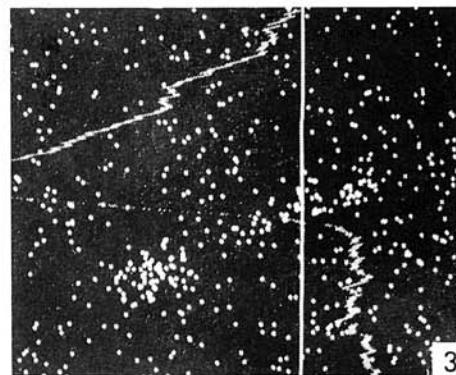
Fig. 1. Probe 184, Smolnik, Komp., Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 2. Probe 184, Smolnik, Sn L α , Vergr. 600 \times , 25 kV, QUR. — Fig. 3. Probe 46, Smolnik, Sn L α , Vergr. 600 \times , 25 kV, PET. — Fig. 4. Probe 113, Fichtenhübel, Bi L α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 5. Probe 419, Rörös, Zn K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 6. Probe 419, Rörös, Cd L α , Vergr. 600 \times , 25 kV, PET.



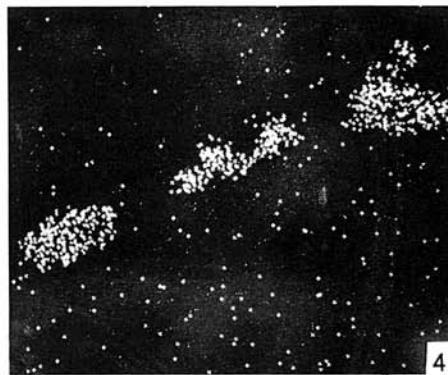
1



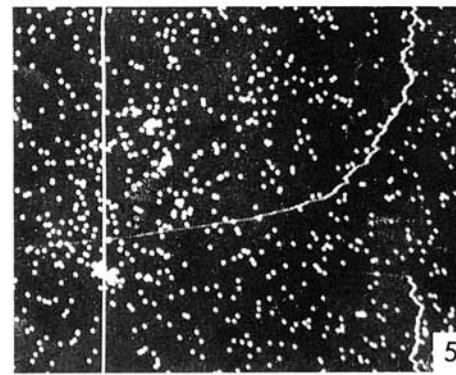
2



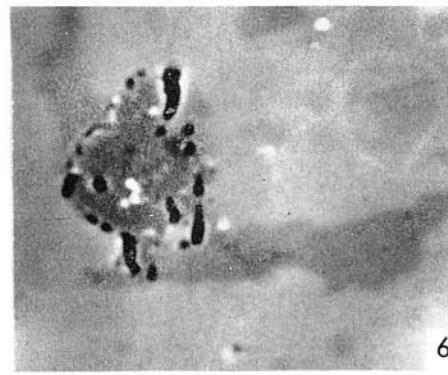
3



4



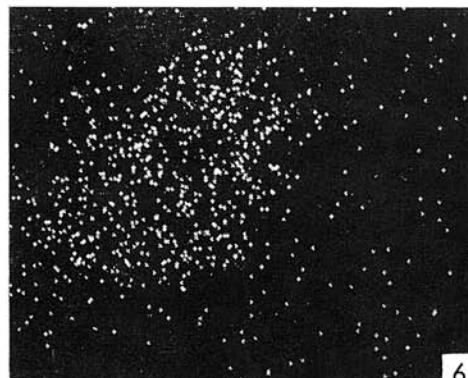
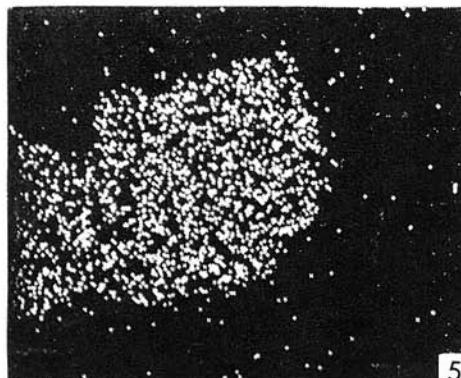
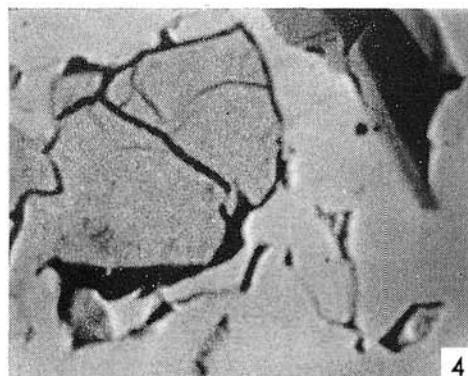
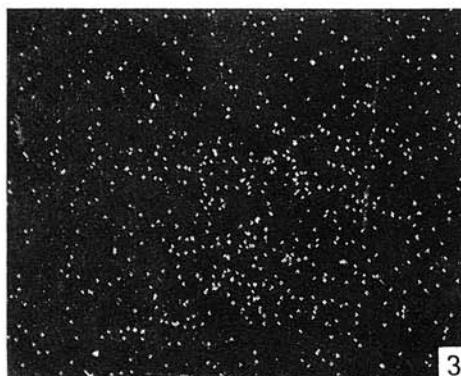
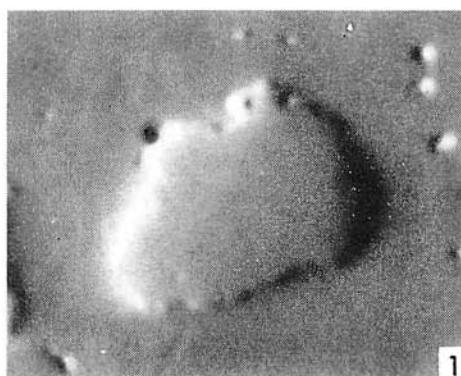
5



6

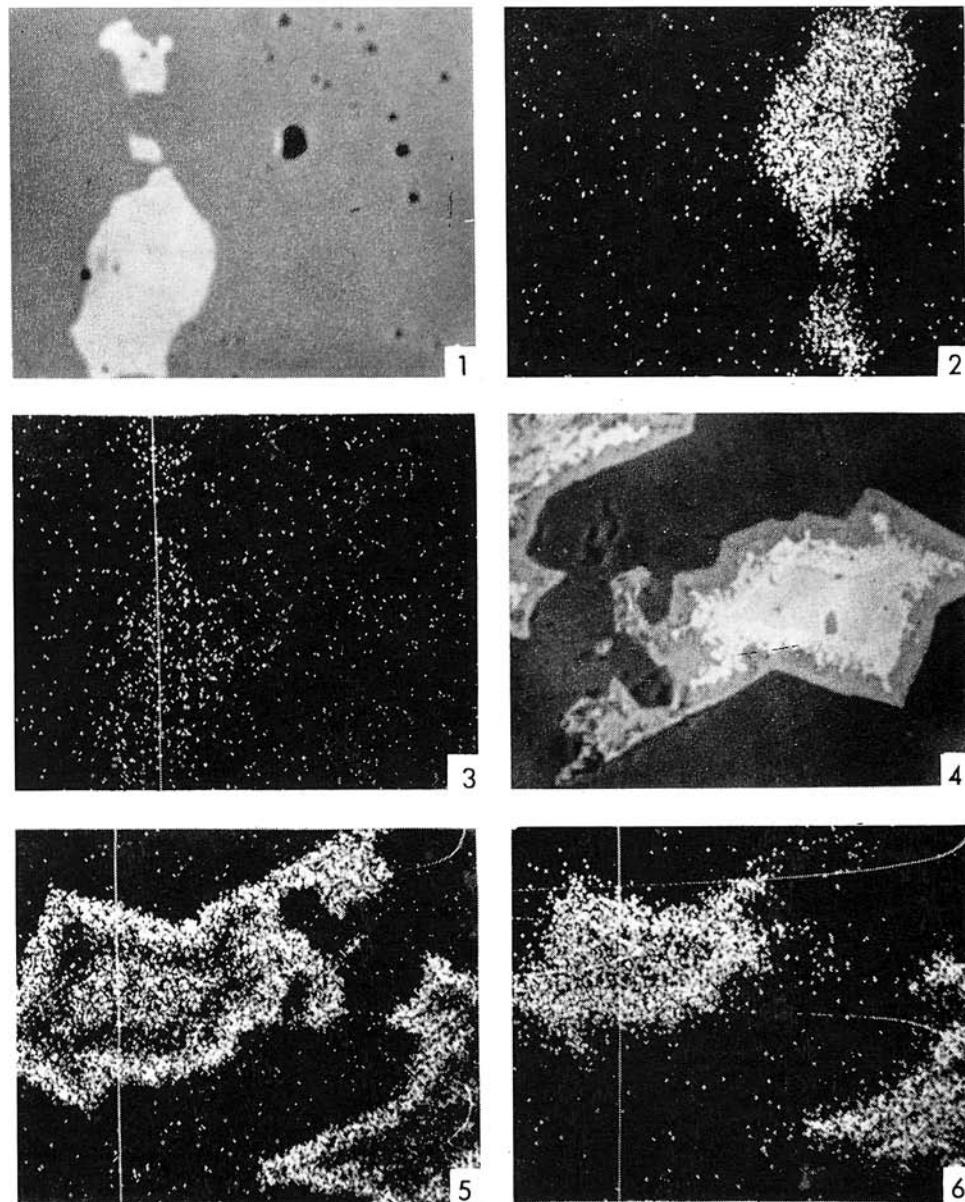
Tafel V

Fig. 1, Probe 204, Sudbury, Komposition, Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 2, Probe 204, Sudbury, Fe K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 3, Probe 204, Sudbury, Co K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 4, Probe 204, Sudbury, Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF, Ni K α + Linie Ni. — Fig. 5, Probe 148, Rožňava, Komposition, Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 6, Probe 148, Rožňava, Ni K α (Pyrit + Ni-Mineral).



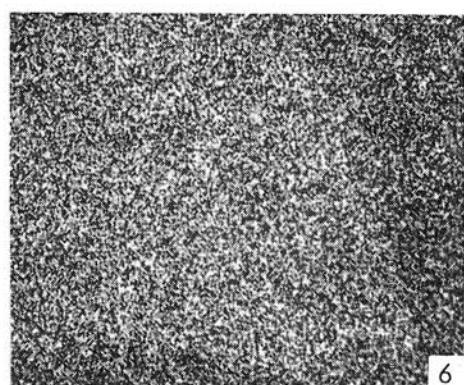
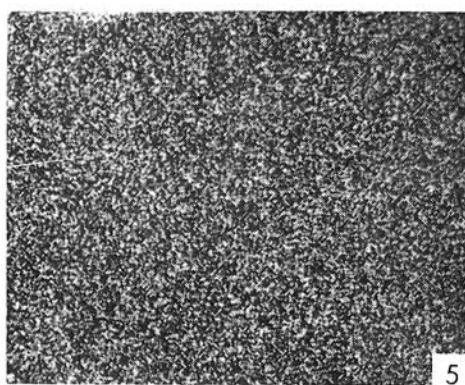
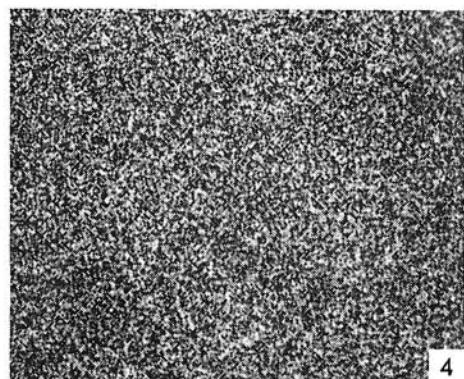
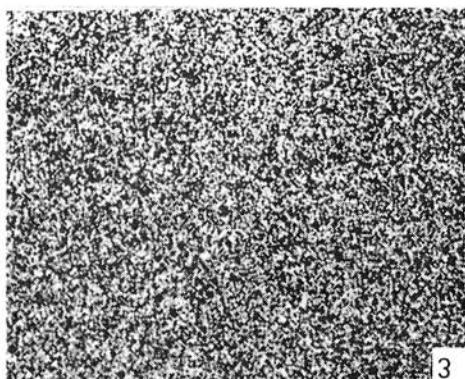
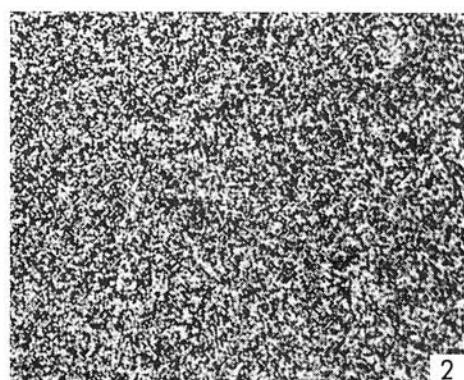
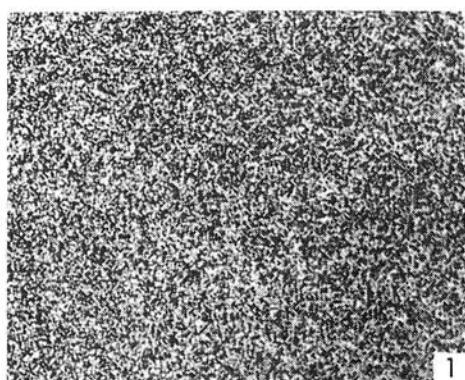
Tafel VI

Fig. 1. Probe 410, Ergani Maden, Top., Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 2. Probe 410, Ergani Maden, Co K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 3. Probe 410, Ergani Maden, Ni K α , Vergr. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 4. Probe 199, Sohland, Komp., Vergr. 600 \times , 25 kV. — Fig. 5. Probe 199, Sohland, Ni K α , Vergr. 600 \times , LiF. — Fig. 6. Probe 199, Sohland, Co K α , Vergr. 600 \times , LiF.



Tafel VII

Fig. 1, Probe 197, Mlynky (Holopotak), Chalkopyrit, Tetraedrit, Komposition, Vergr. 600 X, 25 kV. — Fig. 2, Probe 197, Mlynky, Sb $\text{L}\alpha$, Vergr. 600 X, PFT. — Fig. 3, Probe 197, Mlynky, As $\text{K}\alpha$, Vergr. 600 X, LiF. — Fig. 4, Probe 396, Banská Štiavnica, Komp., Vergr. 600 X, 25 kV. — Fig. 5, Probe 396, Banská Štiavnica, Fe $\text{K}\alpha$, Vergr. 600 X, LiF. — Fig. 6, Probe 396, Banská Štiavnica, Cu $\text{K}\alpha$, Vergr. 600 X, LiF.



Tafel VIII

Fig. 1, Probe 170, Borovec, Fe $K\alpha$, Verg. 600 \times , 25 kV, LiF. — Fig. 2, Probe 170, Borovec, Cu $K\alpha$, Vergr. 600 \times , LiF. — Fig. 3, Probe 170, Borovec, S $K\alpha$, Vergr. 600 \times , PET. — Fig. 4, Probe 159, Zálesí, Fe $K\alpha$, Vergr. 600 \times , LiF. — Fig. 5, Probe 159, Zálesí, Cu $K\alpha$, Vergr. 600 \times , LiF. — Fig. 6, Probe 159, Zálesí, S $K\alpha$, Vergr. 600 \times , PET.

Inklusionen Sphalerits grösserer Ausmasse sind in den Chalkopyritproben aus Rörös (Norwegen) und Rožnava zu finden, Fig. III/6 indiziert ein weiteres Mineral mit erhöhtem Eisengehalt und unscheinbar erhöhtem Schwefelgehalt (Pyrrhotin).

Zinn. Den bisherigen Forschungen zufolge hat Zinn in den Chalkopyriten eine doppelte Stellung. Ein Teil des Zinns wird als isomorph betrachtet. Erhöhte Mengen dieses Elementes sind an heterogene Inklusionen Stannins (Zinnkies) gebunden. Der Beispiele von Mikroinklusionen wurden unter der Elektronenstrahlmikrosonde einige gefunden; immer war dies dort der Fall, wo die spektrochemische Analyse Zinngehalte aufwies, die sich der Größenordnung nach um hunderte ppm bewegten. Die meisten kleinen Mikroinklusionen Zinns wurden im Zips-Gömörer Erzgebirge gefunden und dies zumal in den Chalkopyriten von Smolník (Probe Nr. 46, 184, Fig. IV/3, IV/2). Die erste Probe hat Zinninklusionen vom Ausmass etwa 20 μm , während die zweite solehe wesentlich kleinerer Ausmasse aufweist (ungefähr 3 μm).

Wismut. Vom Wismut herrscht bei den Verfassern dieser Arbeit eine ähnliche Ansicht wie vom Zinn; ein Unterschied besteht hier darin, dass die erhöhten Bi-Mengen häufig mit den Pb-Mineralen korrelieren, welche im Chalkopyrit Inklusionen bilden. Darüber wurde bereits beim Blei gesprochen (Taf. II). In Tafel IV wird ein Fall der Ermittlung des Bi-Gehaltes in reinem Chalkopyrit angeführt (Pr. Nr. 113, Fig. IV/4, Fichtenhübel), dessen Linie (Bi L α) verhältnismässig gleichsmässig verläuft.

Kadmium wird im Chalkopyrit als isomopher Bestandteil betrachtet (S. T. Bada洛v, A. S. Povarennych 1967, 1969), jedoch ist sein Hauptanteil an Sphalerit, weniger an Chalkopyrit, gebunden. Sein Gehalt im Chalkopyrit ist so niedrig, dass es in der Aufzeichnung vom Untergrund nicht unterschieden werden kann. Lediglich bei der Probe der Lagerstätte Rörös (Nr. 419, Fig. IV/6) kann beobachtet werden, dass sich im Sphalerit, welcher Inklusionen in Chalkopyrit bildet, Cd evident akkumuliert. Dies deutet auch die spektrochemische Analyse an ($\text{Cd} \approx 80 \text{ ppm}$).

Nickel und Kobalt. Die Forschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde bestätigen die Annahme der Autoren, dass die erhöhten Ni- und Co-Gehalte im Chalkopyrit entweder durch die Gegenwart von Pyrit, Pyrrhotin, welche Träger dieser Elemente sind, oder durch selbständige Ni-Co-Mineralen (Pentlandit) verursacht werden. Der Beweise für diese Behauptung erbrachte die Forschung unter der Elektronenstrahlmikrosonde relativ viele; in dieser Arbeit seien jedoch nur einige Beispiele angeführt: die Probe aus Sudbury (Nr. 204, Kanada, Fig. V/3) hat an der Grenze des Chalkopyrits und Pyrits Minerale mit erhöhtem Gehalt an Ni und Co. Es handelt sich um Pentlandit. Der Ni-Gehalt ist in diesem Chalkopyrit $> 3000 \text{ ppm}$, der des Co 100 ppm.

Ein Beispiel erhöhter Nickel- und Kobaltgehalte im Pyrit gegenüber dem Chalkopyrit, stellt die Probe aus Rožnava (Nr. 148) dar, in welcher sich neben Pyrit auch selbständige Mikroinklusionen von Ni-Mineralen befinden (Fig. V/6).

Probe Nr. 410 (Ergani Maden, Türkei) beweist, dass die Inklusion Pyrits im Chalkopyrit einen betont erhöhten Co- (Fig. VI/2) und einen weniger erhöhten Ni-Gehalt (Fig. VI/3) aufweist, was für metamorphogene Pyrite typisch ist.

Dem Beispiel einer Inklusion Pentlandits in Chalkopyrit mit verhältnismässig hohem Ni- und Co-Gehalt diene Probe 199 der Lagerstätte Sohland (DDR) (Fig. VI/5, 6), deren Vererzung liquidmagmatischen Charakters ist. Die Gegenwart von Pentlandit steht in Übereinstimmung mit der spektrochemischen Analyse, durch welche ein erhöhter Gehalt beider Elemente ($\text{Ni} > 1000 \text{ ppm}$, Co 720 ppm) festgestellt wurde.

Arsen und Antimon in Chalkopyriten werden von den Autoren für die Bestandteile heterogener mineraler Beimengungen betrachtet. Der überwiegende Teil der Chalkopyrite hat weder As, noch Sb und dort, wo diese Elemente festgestellt wurden,

wurden in den Chalkopyriten sowohl chalkographisch, als auch mittels Elektronenstrahlmikrosonde As- und Sb-Mineralen bewiesen. Es handelt sich hierbei um Tetraedrit, Arsenopyrit und weitere.

Erforschung anhand der Punktanalyse

Es zeigte sich, dass die Erforschung der flächenmässigen Verteilung der Elemente, wie aus den Bildern der Tafeln I—VIII ersichtlich, nur solche Fälle von Gehalten an Makroelementen indizierte, wo es sich in der Regel um eine klare, durch die Anwesenheit mineraler Mikroinklusionen verursachte, Inhomogenität handelte. Dieses Verfahren ermöglichte die Verfolgung mineraler Inklusionen bis in die kleinsten Ausmasse hinein (bis zu $1 \mu\text{m}$). In Hinblick darauf, dass es das Ziel der Verfasser war, die Art der Verteilung des Elements mit einem Gehalt der Grössenordnung $10^{-3}\%$ im Chalkopyrit zu verfolgen, wurde die qualitative Punktanalyse angewendet. Diese Methode der qualitativen Analyse (eine Anwendung der quantitativen Analyse war aus technischen Gründen nicht möglich) bestand darin, dass im entsprechenden Spektralbereich für die einzelnen Elemente Messungen durchgeführt wurden, wobei die Abweichungen der Elementengehalte gegenüber dem Untergrund durch Registrierung ausgewertet wurden. Einige Beispiele der gewonnenen Linien werden in den graphischen Darstellungen 1, 2, 3 und 5 wiedergegeben. Es wurde dabei so vorgegangen, dass in jedem Korn reinen Chalkopyrits drei Stellen gemessen wurden. Dabei wurden zwei Körner gemessen.

Anhand der Punktanalyse wurden die Gehalte an Zn, Sn und Ag ermittelt.

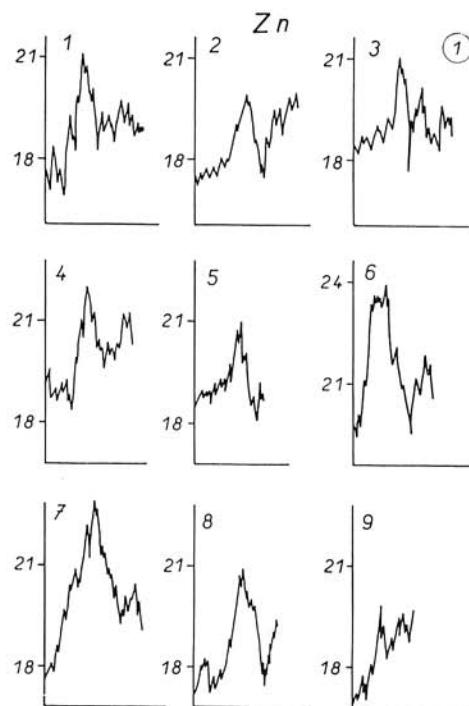


Abb. 1. Graphische Darstellung der Gehaltmessungen von Zn im Chalkopyrit. (Bedingungen: Zn $\text{K}\alpha$ 1.2; $1,435 \text{ \AA}$, Beschleunigungsspannung 25 kV, Stromintensität $0,38 \cdot 10^{-7} \mu\text{A}$, Detektor 1,65 kV, 3×10^4 CPS, Zeitkonstante 10, Kristall LiF.) Erläuterungen: Auf der vertikalen Achse ist die Skala der Pulsanzahl pro Sek.: 1 — Pr. 31, 2 — Pr. 44, 3 — Pr. 45, 4 — Pr. 101, 5 — Pr. 204, 6 — Pr. 214, 7 — Pr. 166, 8 — Pr. 168, 9 — Pr. 243. Die Lokalitäten und der Mikrochemismus der Proben sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Zink. Für Zink wurde die Linie Zn K $\alpha_{1,2}$ bei 1,435 Å verwendet. In Abb. 1 werden jene Fälle dokumentiert, wo zumindest eine kleine Inhomogenität festgestellt wurde. Außerdem werden in Abb. 2 eigene gemessene Werte der absoluten Intensitäten angeführt, wo ein erhöhter Zinkgehalt gegenüber dem Untergrund festgestellt wurde.

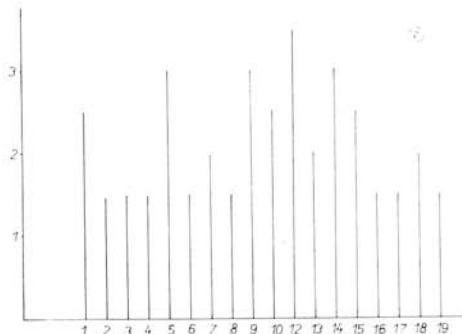
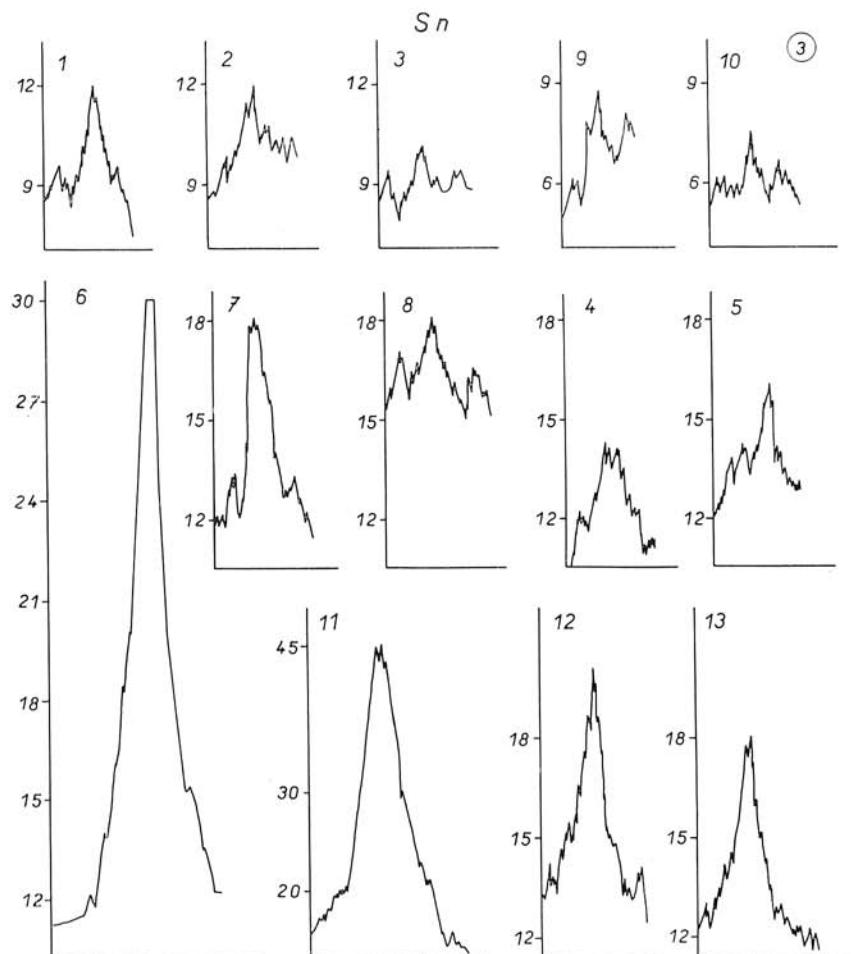


Abb. 2. Werte der absoluten Intensitäten des Zn bei Proben, in denen ein erhöhter Gehalt gegenüber dem Untergrund festgestellt wurde. Auf die horizontale Achse wurden die Probennummern aufgetragen, auf die vertikale, die absoluten Intensitäten, gemessen in Puls/sec. 1 — Pr. 31, 2 — Pr. 31, 3 — Pr. 44, 4 — Pr. 45, 5, 6, 7 — Pr. 101, 8, 9, 10 — Pr. 204, 11, 12, 13, 14 — Pr. 166, 15, 16 — Pr. 243, 17, 18 — Pr. 172.



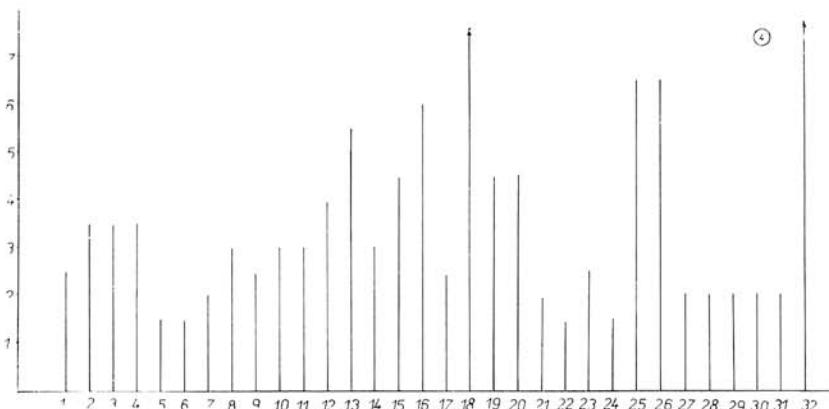


Abb. 4. Werte der absoluten Intensität des Sn bei Proben, in denen ein erhöhter Gehalt gegenüber dem Untergrund festgestellt wurde. Auf die horizontale Achse wurden die Probennummern aufgetragen, auf die vertikale, die absoluten Intensitäten, gemessen in Pulsanzahl pro Sekunde. 1 — Pr. 31, 2, 3, 4 — Pr. 45, 5, 6 — Pr. 204, 7, 8, 9 — Pr. 43, 10, 11, 12 — Pr. 91, 13, 14, 15 — Pr. 114, 16, 17, 18, 19, 20 — Pr. 184, 21, 22, 23; 24 — Pr. 84; 25; 26 — Pr. 314 A, 27 — Pr. 118, 28, 29, 30, 31 — Pr. 52, 32 — Pr. 59.

Insgesamt wurden auf Zn-Gehalt 28 Proben gemessen. Im Grossteil der Proben reinen Chalkopyrits wurde keine inhomogene Distribution des Zinks gefunden. Bei den Proben 44, 45 und 166 wurde Zink in einem Falle in etwas erhöhter Menge gegenüber dem Untergrund, und bei den Proben 31, 101, 204, 214, 168 und 243 in zwei, bzw. drei Fällen gefunden. In den übrigen Körnern Chalkopyrits wurden bei Zn keine Gehaltsanomalien gefunden. Genannte Messungen wurden nur an solchen Chalkopyritproben durchgeführt, bei denen anhand der RTG-Flächen-Mikroanalyse keine Inhomogenität festgestellt wurde.

Z i n n. Die Verfolgung der Inhomogenität des Zinngehaltes auf niedrigerem Konzentrationsniveau in reinem Chalkopyrit, zeitigt ausgeprägtere Beweise der Inhomogenität anhand der qualitativen RTG-Punkt-Mikroanalyse gegenüber dem Zink. Bei Zinn wurde die Linie Sn L α bei 3.5999 Å verwendet.

In 11 von 47 studierten, in der Analysentabelle angeführten Proben, wurden Inhomogenitäten auf niedrigerem Gehaltsniveau gefunden; ein Teil der zugehörigen Registrierungen wird in Abb. 3 angeführt. Dort, wo der Chalkopyrit eine minerale Mikroinklusion eines Sn-Minerals enthielt, wie dies bei Probe 184 (Fig. IV/3) der Fall ist, ist die Höhe des Peaks bedeutend gross (Abb. 3/6). Die Messungen an den Proben 45, 43 und 91 weisen darauf hin, dass bei verschiedenen Körnern der Chalkopyritprobe die Distribution des Zinns gleich ist. Bei Probe 184 (Smolnik) sind grössere Unterschiede im Zn-Gehalt an verschiedenen Körnern zu bemerken. In den Proben 204 (Sudbury), 84

Abb. 3. Graphische Aufzeichnung der Messungen des Sn-Gehaltes im Chalkopyrit. Bedingungen: Sn L α , 3,5999 Å, Beschleunigungsspannung 30 kV, Stromintensität $1,2 \cdot 10^{-7} \mu\text{A}$, Detektor 1,66 kV, CPS variabel im Limit $3 \times 10^1 - 1 \times 10^2$, Zeitkonstante 10, Kristall QUR.) Erläuterungen: Auf die vertikale Achse wurde die Pulsanzahl pro Sekunde aufgetragen. 1 — Pr. 1, 2 — Pr. 44, 3 — Pr. 204, 4 — Pr. 43, 4 — Pr. 91, 6 — Pr. 184, 7 — Pr. 114, 8 — Pr. 84, 9 — Pr. 118, 10 — Pr. 52, 11 — Pr. 59, 12 — Pr. 312 A, 13 — Pr. 184.

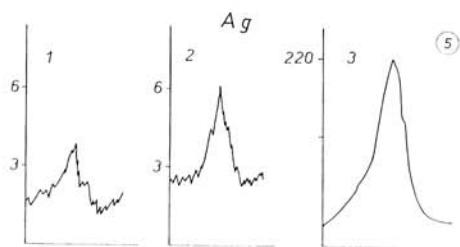


Abb. 5. Lineare Aufzeichnung des Sn-Gehaltes im Chalkopyrit im Hinblick auf Fe. Auf die vertikale Achse wurde die Pulsanzahl pro Sekunde aufgetragen. Die Länge jedes Abschnittes der horizontalen Achse beträgt 60 μm . Das obere Bild stellt den Anfang des Abschnittes, das untere dessen Fortsetzung dar.

(Helemanovce), 418 (Baňa Lucia) und 52 (Veľká Úpa) ist das Gesamtniveau des Gehaltes an homogen verstreutem Sn niedriger.

Bei Probe 312 A (Lubietová) ist zu sehen, dass obzwar ein einheitliches Bild des Sn-Gehaltes an verschiedenen Körnern herrscht, die die Inhomogenität des studierten niedrigen Sn-Gehaltsniveaus indizierenden Peaks, gegenüber jenen der vorhergehenden Proben höher sind. Analog höhere Sn-Gehalte hat auch die Probe aus Příbram (Nr. 59).

Silber. Silber wurde bei der Methode der Punkt-Analyse anhand der Linie $\text{Ag L}\alpha$

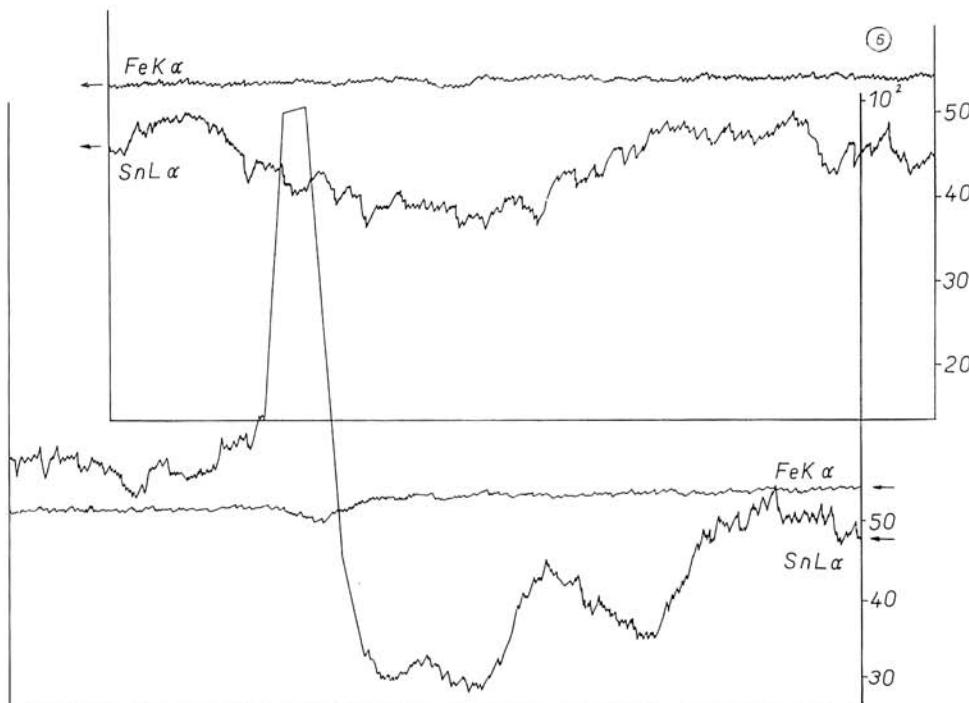


Abb. 6. Graphische Aufzeichnung der Messungen des Ag-Gehaltes im Chalkopyrit. (Bedingungen: $\text{Ag L}\alpha$, 4,1542 Å, Beschleunigungsspannung 30 kV, GPS variabel im Limit 3×10^1 – 3×10^2 , Zeitkonstante 10, Kristall QUR.) Erläuterungen: Auf die vertikale Achse wurde die Pulsanzahl pro Sekunde aufgetragen. 1 — Pr. 52, 2 — Pr. 102, 3 — Pr. 59.

bei 4.1542 \AA ermittelt. Im Rahmen der Forschung anhand der Punkt-Analysen wurden nur in 4 von 10 gemessenen Proben Chalkopyrits gefunden, dass Ag in nachweisbaren Mengen vorkommt. Von diesen Proben mit erhöhtem Ag-Gehalt wiesen 2 eine gleichmässige Distribution des Silbers (auf dem Niveau von $10^{-3}\%$, Nr. 59, 102) auf und weitere 2 Proben enthielten Silber in Form kleinster Inklusionen (Nr. 59, 148), die sich in der Regel in den Sprüngen des Chalkopyrits konzentrieren. Interessant ist, dass diese Mikroinklusionen sich in solchen Chalkopyritproben befinden, deren Silbergehalte unter der Nachweisgrenze der Elektronenstrahlmikrosonde liegen. Daraus folgt, dass die Träger des Silbers gerade diese Mikroinklusionen sind. Die übrigen Proben enthielten nur äusserst niedrige Ag-Gehalte, die unter der Bestimmungsgrenze dieser Methode lagen. Die Nachweisgrenze liegt reihenmässig bei $10^{-3}\%$. Anomalien des Ag-Gehaltes werden in Abb. 5 wiedergegeben.

Lineare Analysen

Die vordem angeführten sogen. Punkt- (Schritt-) Analysen (steps analysis), durchgeführt an reinen Körnern Chalkopyrits, werden in der Folge durch lineare Analysen ergänzt.

Die Länge der Linie betrug $170 \mu\text{m}$ und in der Abbildung wird nur ein Ausschnitt $2 \times 60 \mu\text{m}$ wiedergegeben.

Zinn. Die Sn-Gehalte wurden mit jenen an Fe und Cu verglichen. In Abb. 5 werden die Messergebnisse der Probe 59 (Příbram) angeführt. An der erwähnten Probe Chalkopyrits wurde festgestellt, dass sie höhere Gehalte homogenen Zinns im Verhältnis zu den übrigen aufwies. Der durchschnittliche absolute Sn-Gehalt in dieser Probe Chalkopyrits, gemessen an der Pulsanzahl beträgt $0.4 \cdot 10^2 \text{ CPS/sec}$ (Pulse pro Sekunde), was einer Konzentration von reihenmässig ungefähr $10^{-2}\%$ entspricht. Die übrigen ermittelten Proben Chalkopyrits haben den Gehalt des homogen verstreuten Zinns ungefähr um eine Grössenordnung niedriger. Die hohe „Schulter“ in der genannten Abbildung stellt Inklusionen von Sn-Mineralen der Grösse von $5 \mu\text{m}$ dar. Inklusionen dieses Charakters, sind Ursache des erhöhten Zinngehaltes in Probe 59 (Příbram), der $> 300 \text{ ppm}$ beträgt. Es ist interessant, dass die Linie des Sn-Gehaltes in Fortsetzung hinter der Inklusion höhere Zinngehalte indiziert. Diese Erscheinung kann durch Oberflächenunregelmässigkeiten des Anschliffs in unmittelbarer Nähe der Inklusion verursacht worden sein, kann aber auch bedeuten, dass die Inklusion auf den Zinngehalt im Gitter des Chalkopyrits Einfluss nimmt.

Die Gleichmässigkeit der Linie des Eisens indiziert Homogenität des Chalkopyrits woraus abgeleitet werden kann, dass das obengenannte insgesamt hohe Grundgehaltsniveau des Zinns in Probe 59 teilweise auch durch erhöhte atomare Substitution des Zinns im Gitter des Chalkopyrits verursacht wird. Dies könnte sonach bedeuten, dass das Zinn in Ausnahmefällen den isomorphen Bestandteil in Gehaltswerten der Grössenordnung $10^{-2}\%$ bilden kann.

Übersetzt von E. WALZEL.

SCHRIFTTUM

- BADALOV, S., T., POVARENNYCH, S., A., 1967: O formach vchoždenija elementov — prí-mesej v sulfidy. Min. sbor. Lvov. gos. univ. (Lvov), 21, Nr. 1, S. 67—74.
- BADALOV, S., T., POVARENNYCH, A., S., 1969: Izomorfnyje elementy — primesi chal-kopiritov. Geol. žurnal (Kijiv), 29, Nr. 6, S. 57—64.
- CAMBEL, B., JARKOVSKÝ, J., 1971: Der Mikrochemizmus von Chalkopyriten. Geol. zbor. Slov. akad. vied (Bratislava), 22, Nr. 2, S. 281—298.
- FRANK-KAMENECKIJ, V., A., 1964: Priroda strukturnych primesej i vključenij v minera-lach. Izd. Leningr. universiteta (Leningrad), S. 1—239.
- FYFE, W., S., 1964: Geochemistry of solids. McGraw-Hill book comp. (New York-San Fran-cisco-Toronto-London), S. 1—499.
- MALISSA, H., 1966: Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Springer Verlag (Wien-New York), S. 1—154.
- POVARENNYCH, A., S., 1966: Kristallochimičeskaja klassifikacija mineralnych vidov. Izd. Naukowa dumka (Kijev), S. 1—547.

Zur Veröffentlichung empfohlen von I. ROJKOVIČ.