

JÁN JARKOVSKÝ*

DIE VERTEILUNG DER SPURENELEMENTE IN DEN PYRITEN UND IHRE GEOCHEMISCHE BEDEUTUNG BEIM STUDIUM DER BILDUNGSWEISE DER LAGERSTÄTTEN DER WESTKARPATEN

Zusammenfassung. Die Arbeit bringt die vorläufigen Ergebnisse eines spektralanalytischen und geochemischen Studiums der Mikroelemente Co, Ni, Mn, Mo, V und Ti in den Pyriten und teilweise in den Magnetkiesen aus der Westkarpatenregion. Es wurde bestätigt, daß Kobalt sich mehr in den Pyriten, das Nickel dagegen mehr in den Magnetkiesen konzentriert und daß der Kobaltgehalt in den Pyriten von den sedimentären Typen über die hydrothermalen zu den metamorphosierten und hochtemperierten überhaupt ansteigt.

Die in der Arbeit vorgelegten Untersuchungsergebnisse betreffen die meisten Erzlagerstätten der Westkarpaten. Zu diesen Resultaten gelangten wir mit Hilfe folgender Laboratoriumsmethodik: Die reine Pyritsubstanz wurde durch Schwemmung der verriebenen Probe im Wasserstrom und Aufkochen (ungefähr 30 Minuten lang) in einer Mischung von HCl (1:1) und HF gewonnen. Die Reinheit der Proben wurde unter der Binokularlupe und spektrochemisch kontrolliert. Wenn die Probe noch fremde Beimengungen enthielt wurde sie zu feinerem Korn verrieben und die Reinigung in den Säuren wiederholt. Diejenigen Proben, welche Chalkopyrit und andere in HCl + HF unlösliche Sulfide enthielten, wurden nicht analysiert. Der Magnetkies wurde nach mehrmaligem Verreiben der Probe magnetisch abgetrennt, wodurch praktisch der ganze unmagnetische Bestandteil entfernt wurde. Die Proben mit Magnetitgehalt wurden ebenfalls ausgeschieden. Bei der Identifikation der dichten Pyrite, Markasit und Magnetkies, verwendeten wir die röntgenographische Methode nebst chemischen Unterscheidungsverfahren. Die auf diese Weise abgetrennten Proben von Pyrit, Markasit und Magnetkies wurden bei 600° C 60 Min. lang im Muffelofen geröstet. Die gewonnenen analytischen Ergebnisse wurden dann auf den Metallgehalt der ursprünglichen Sulfide umgerechnet. Bei der Analyse wurde der Quarzspektrograf Zeiss Q 24 verwendet. Die Proben wurden mit Graphitpulver im Verhältnis 1:1 vermischt und nach einer 10 Min. währenden Homogenisierung unter gleichen Bedingungen abgedampft, jede Probe 3 mal über einen Dreistufenfilter im Gleichstromdauerbogen 220 V bei 6 A und die Spektren dann auf Agfa-blau-extrahart-Platten photographisch aufgenommen. Die Trägerkohle war anodisch geschaltet. Die Base Fe₂O₃ wurde in spektraler Reinheit hergestellt mit Spurengehalten von Si, Al, Ca und Mg. Die Standard-Proben wurden aus spektralreinen Oxyden der englischen Firma J. Matthey in Konzentrationen 1; 0,3; 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 % des Metalls durch Einwaage hergestellt. Als Innenstandard verwendeten wir die Fe-Linie. Nach Überprüfung ihrer Eignung wählten wir folgende Linienpaare:

*Dr. J. Jarkovský, Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Geologie und Geographie. Naturwissenschaftliche Fakultät der Komenský Universität, Gottwaldpl. 2, Bratislava.

Co 3044,01 Å/ Fe 3045,078 Å,	Empfindlichkeit ~0,01 %,
Ni 3050,82 Å/ Fe 3055,253 Å,	Empfindlichkeit ~0,002 %,
Mn 2801,064 Å/ Fe 2797,775 Å,	Empfindlichkeit ~0,002 %,
Mo 3170,35 Å/ Fe 3178,015 Å,	Empfindlichkeit ~0,002 %,
V 3183,98 Å/ Fe 3184,896 Å,	Empfindlichkeit ~0,002 %,
Ti 3361,21 Å/ Fe 3366,78 Å,	Empfindlichkeit ~0,002 %,

Die Linienschwärzung wurde mit dem Zeiss-Mikrophotometer gemessen. Die charakteristische Emulsionskurve konstruierten wir mit Hilfe von Fe-Linien bekannter Intensität im Bereich von 3163,874 Å—3196,930 Å. Nach einer Untergrundkorrektur wurde der Wert ΔY ausgerechnet und aus dem Eichdiagramm $\Delta Y - \log c$ die Konzentrationen der einzelnen Elemente abgelesen. Der mittlere Fehler, in relativen Konzentrationsprozenten ausgedrückt, ist für die einzelnen Elemente folgender:

Co = $\pm 8,3$ %,	Mo = $\pm 6,9$ %,
Ni = $\pm 5,8$ %,	V = $\pm 10,4$ %,
Mn = $\pm 7,6$ %,	Ti = $\pm 11,3$ %.

Die Daten über Mikrochemismus und Geochemie des Pyrits und Magnetkieses aus den westkarpatischen Lagerstätten stammen meist aus Angaben bloß qualitativer Analysen* (B. C a m b e l, G. K u p č o, 1953) und soweit Angaben aus quantitativen Analysen vorhanden sind handelt es sich in den meisten Fällen um Analysen unseparierter Magnetkies-Pyrit-Erze.

Vorliegende Arbeit stellte sich zur Aufgabe analytische Angaben über die Spurenelemente, hauptsächlich Kobalt und Nickel, aus den Pyriten der verschiedenen genetischen Lagerstättentypen der Westkarpatenregion zu gewinnen und auf dieser Grundlage die einzelnen genetischen Typen der Erzlagerstätten geochemisch zu charakterisieren.

Die Versuche einer Anwendung geochemischer Angaben beim Studium genetischer Probleme sind nicht neu. Im Jahre 1940 veröffentlichte F. R o s t (1940) eine Arbeit über spektralanalytische Untersuchungen des Pyrits aus den ostbayrischen Erzlagerstätten. Er stellte fest, daß im Innern der meisten Erzlagerstätten große Schwankungen der Kobalt- und Nickelgehalte vorkommen und daß auch zwischen den einzelnen Lagerstätten Unterschiede bestehen. Er schließt daraus, daß diese beiden Elemente nicht ohne Vorbehalt als Indikator-Elemente für die Genese der ostbayrischen Lagerstätten verwendet werden können. Außerdem stellte der genannte Verfasser fest, daß bei einem Nebeneinandervorkommen von Pyrit und Magnetkies im ersteren Kobalt, im letzteren Nickel angereichert ist.

C. W. C a r s t e n s (1942) führt an, daß die Menge Co und Ni in den Pyriten sedimentären Ursprungs, d. i. in den bei niedrigen Temperaturen entstandenen Pyriten, gering ist. Dagegen sind die hochtemperierten Pyrite durch einen höheren Co und Ni Gehalt gekennzeichnet. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Fr. H e g e m a n n (1943), der eine umfangreiche Arbeit über die geochemische Bedeutung des Kobalts und Nickels im Pyrit als Beitrag zur Lösung des Problems der Lagerstättengeneese veröffentlichte. Als Ausgangspunkt zu seiner Arbeit dient

* Mit Abschätzung des Elementgehaltes nach der Schwärzungintensität der analytischen Linien.

ihm eine große Anzahl spektrochemischer Analysen. Kobalt und Nickel bezeichnete er als Leitelemente im Pyrit. Seine Ergebnisse faßte er in entsprechenden Kriterien zusammen, die in folgenden Punkten ausgedrückt sind:

1. Die Pyrite aus den ursprünglich sedimentären Kieslagerstätten weisen annähernd konstante Gehalte an Kobalt und Nickel auf unter der Voraussetzung, daß die primäre Lagerstätte von einer gleich starken Metamorphose betroffen wurde.

a) Die Co und Ni Gehalte weisen in den Pyriten sedimentärer Genese keine wesentlichen Schwankungen auf, wodurch sie sich von den aus Erzlösungen entstandenen Pyriten unterscheiden. Bei den Pyriten sedimentärer Herkunft betragen die Gehalte etwa 0,001 % Co und 0,02 % Ni.

b) Die Co und Ni Gehalte in den Pyriten aus schwach epimetamorphen sedimentären Lagerstätten unterscheiden sich praktisch nicht von den vorhergehenden. Sie bewegen sich innerhalb der Grenzwerte $\pm 0,002$ % Co und $\pm 0,02$ % Ni.

c) Die in der höheren Epizone metamorphosierten sedimentären Pyrite haben einen annähernd konstanten Gehalt an Kobalt und Nickel, welcher bei Co $\pm 0,02$ %, bei Ni $\pm 0,002$ % beträgt.

d) Wenn die Co Gehalte aus Pyrit von dichtem Erz $\pm 0,04$ % und die Ni Gehalte $\pm 0,002$ % betragen, handelt es sich wahrscheinlich um eine sedimentäre, in der Mesozozone metamorphosierte Kieslagerstätte.

e) Die Pyrite aus den katazonal metamorphen Kieslagerstätten weisen Co Gehalte bis zu 1% auf, während die Ni Gehalte in Abhängigkeit von den paragenetischen Verhältnissen um 0,005 % schwankend sind. In Anbetracht dessen, dass in den katazonalen Lagerstätten die Pyrite meist vereinzelt auftreten mit Ausnahme der dort auch hydrothermal entstandenen Pyrite und in Bezug auf den Umstand, dass die Paragenese der Minerale mannigfaltiger erscheint und größeren Veränderungen ausgesetzt ist, als bei den Kieslagerstätten aus der Mesozozone, weisen die Kobalt- und Nickelgehalte in den katazonalen Lagerstätten größere Schwankungen auf. Doch ist stets der Kobaltgehalt weitaus höher als der Nickelgehalt, oft um 0,2 Prozent und auch mehr.

2. Wenn die Pyrite aus den primär-sedimentären Kieslagerstätten innerhalb einer und derselben Lagerstätte einen schwankenden Gehalt an Kobalt und Nickel, bei Co 0,01—1,5 %, und bei Ni 0,001—0,5 % aufweisen, handelt es sich um den Einfluß hydrothermalen Lösungen, wobei es zur Rekristallisation der ursprünglichen Pyrite, also zu mehr oder weniger beträchtlichen Veränderungen im Co und Ni Gehalt im Verlaufe, oder kurz nach den metamorphen Prozessen kam.

3. In den metamorphen Kieslagerstätten weisen die Pyritporphyroblaste gewöhnlich einen höheren Gehalt an Co (bis 0,35 %) auf, als die pyritische Grundmasse. Der Ni Gehalt dagegen pflegt niedrig zu sein (um 0,0025 %).

4. Die Pyrite aus den hydrothermalen Erzlagerstätten weisen keine konstanten Gehalte an Kobalt und Nickel auf, oft nicht einmal dann, wenn sie aus dem selben Handstück stammen. Die Pyrite aus den niedrig temperierten hydrothermalen Lagerstätten haben niedrige Co und Ni Gehalte ähnlich wie die Pyrite sedimentären Ursprungs, welche durch Ausfällung aus deszendenden Wässern entstanden sind. Dagegen weisen die hydrothermalen Pyrite aus den höher temperierten Lagerstätten höhere Co und Ni Gehalte auf.

An Hand dieser Kriterien reiht Hegemann einen beträchtlichen Teil der europäischen Lagerstätten zu den sedimentären Typen und zwar: sicher sedimentären (Meggen, Rammelsberg, Stördo u. a.), wahrscheinlich sedimentären (Pfaf-fenreuth, Bodenmais, Agordo, Grossarlal u. a.) und vielleicht sedimentären (Rio Tinto, Röros, Sulitjelma u. a.).

Mit dem Problem der Verteilung der Spurenelemente in den Pyriten, Magnetkiesen und auch Markasiten beschäftigten sich auch weitere Autoren (P. E. Auger, 1941; S. Gavelin und O. Gabrielson, 1947; H. Bjorlykke und S. Jarp, 1950; A. Talluri, 1951; J. E. Havley, 1952; S. Takenaka, 1954; V. C. Fryklund und R. S. Harner, 1955; M. Fleischer, 1955; Z. Michalek, 1958, 1960). Von den genannten Verf. führt M. Fleischer (1955) in seiner Arbeit wertvolle zusammenfassende Angaben über die Untersuchung der

Spurenelemente in einigen sulfidischen Mineralen an. Es sei jedoch bemerkt, daß die Ansichten über die Bedeutung der Spurenelemente beim Studium und bei der Bestimmung der relativen Entstehungsbedingungen des Pyrits und Magnetkieses niemals einheitlich sind. So stellen S. Gavelin und O. Gabrielson (1947) fest, daß der Kobalt- und Nickelgehalt im Pyrit und das Verhältnis Co:Ni in den hochtemperierten Lagerstätten um ein Geringes höher und zugunsten von Co verlagert ist, doch fanden sie auch Ausnahmen. J. E. Hawley (1952) führt einen höheren Co Gehalt in vier hochtemperierten Pyriten, deren Temperatur gemessen wurde, an. Einen höheren Wert des Verhältnisses Co:Ni fand er in drei solchen Pyriten. P. E. Auger (1941) und J. E. Hawley (1952) studierten in den einzelnen Lagerstätten die Veränderungen im Co und Ni Gehalt mit der Tiefe und stellten unregelmäßige Schwankungen dieser Gehalte im Pyrit fest. Soweit es sich um Pyrite sedimentären Ursprungs handelt, die unter verhältnismäßig niedrigen Temperaturen entstanden sind, sind die Angaben mehr oder weniger gleichlautend. Bei den hydrothermalen Pyriten wurden jedoch bedeutende Schwankungen festgestellt. Dem Einfluß des Nebengesteins auf die Co und Ni Gehalte in den Pyriten schreiben die Autoren S. Gavelin und O. Gabrielson (1947) nur geringe Bedeutung bei. J. E. Hawley (1952) dagegen stellte für den Nickelgehalt bedeutende Schwankungen in den verschiedenen Nebengesteinen fest, während der Kobaltgehalt nur geringe Schwankungen daselbst aufwies.

Neuerdings veröffentlichte Z. Michalek (1960) eine Arbeit über Kobalt und Nickel in den Pyriten und Markasiten aus nahezu allen Vorkommen Polens. Er führt an, daß seine Ergebnisse keine konsequenten Unterschiede im Co und Ni Gehalt der Pyrite je nach Entstehungstemperatur und geologischen Bildungsbedingungen zeigen. Er schließt daraus, daß zwischen dem Gehalt an diesen Elementen und der Entstehungstemperatur der Pyrite keine konsequente Beziehung besteht und also dieser Gehalt nicht als geochemischer Indikator angenommen werden kann.

Was die Verteilung von Kobalt und Nickel im Magnetkies betrifft, beobachteten die genannten Autoren S. Gavelin und O. Gabrielson (1947) bei Kobalt überhaupt keine gesetzmäßigen Schwankungen und bei Ni nur sehr geringe Unterschiede. Sie sind daher der Meinung, daß jede Lagerstätte in Bezug auf die Schwankungen in der Vertretung dieser Elemente spezifisch ist. P. E. Auger (1941) erwähnt ein Ansteigen des Co Gehaltes, sowohl wie auch eine mäßige Veränderung im Ni Gehalt mit zunehmender Tiefe. V. C. Fryklund und R. S. Harner (1955) dagegen stellten eine unregelmäßige Schwankung mit zunehmender Tiefe fest.

Wenn wir uns von der Gültigkeit der oder jener Ansicht der obengenannten Autoren überzeugen wollen ist es nötig möglichst viele Pyritproben aus Lagerstätten verschiedener genetischer Typen aus den Westkarpaten und zum Vergleich auch aus fremden Vorkommen zu beschaffen. Die Proben wurden einerseits von uns selbst gesammelt, andererseits bekamen wir sie von Geologen, die auf den einzelnen Lagerstätten arbeiteten. Die Entnahme der Erzproben war in den einzelnen Erzvorkommen mehr oder weniger willkürlich.

Wir analysierten Proben aus den metamorphen Kieslagern der Region Pezinok—Pernek, Smolník, Heľpa, aus den hydrothermalen Lagerstätten des Spišsko-gemerské rudohorie (Zips-Gömörer Erzgebirge), aus der Region der Kerngebirge — der Tatraveporiden und aus den subvulkanischen Lagerstätten des Kremnicko-Štiavnické rudohorie. Desgleichen wurden einige Pyrite sedimentärer Bildungs-

weise (Piešťany—Banka, Bratislava—Prievoz u. a.) analysiert. Ferner wurden Pyritanalysen aus den Skarnlagerstätten bei Kokava n. R., Vyhne und zwei Analysen von magmatischem, im Gestein als accessorischer Bestandteil auftretendem Pyrit vorgenommen.

Die Gesamtergebnisse der auf Kobalt und Nickel durchgeführten Analysen nach zur vorläufigen Orientation über die Verteilung der Spurenelemente in den westkarpatischen Pyriten und Magnetkiesen hinreichend sein.

Die Gesamtergebnisse der auf Kobalt und Nickel durchgeführten Analysen der der Pyrite aus den drei genetischen Haupttypen sind in Tab. 1 angeführt. Es wurden nur Pyrite von gut bekannter Bildungsweise gewählt mit Ausnahme der metamorphisierten, die eine sedimentäre, mit submarinen Exhalationen oder mit hydrothermalen Vorgängen verknüpfte Genese haben können und vermutlich bei der Metamorphose mobilisiert wurden.

Wenn wir die Kobalt- und Nickelgehalte in den Pyriten verschiedener Genese, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, auswerten und miteinander vergleichen ergibt sich ein sichtliches Ansteigen des Co und Ni Gehaltes von den sedimentären Pyriten über die hydrothermalen zu den metamorphisierten. Hier sei bemerkt, daß zu den metamorphisierten Pyriten auf Tab. 1 die Pyrite aus den Kieslagern der Kleinen Karpaten, diejenigen von Heľpa und Smolník, sowohl wie auch zwei Analysen des metamorphisierten Pyrits aus der Lagerstätte Alžbeta in Bystrý Potok, SW von Švedlár, gerechnet sind. Diese Pyrittypen unterscheiden sich beträchtlich voneinander in Bezug auf ihre Co und Ni Gehalte, wie aus den Tab. 2, 3, 4 und 5 ersichtlich ist.

Tabelle 1. Verteilung von Co und Ni in Pyriten verschiedener Bildungsweise

Genetischer Typus der Pyrite	Zahl der Proben mit verschiedenem Co und Ni Gehalt in %														Gesamt- zahl der Proben
	0,9—0,5		0,49— —0,096		0,095— —0,05		0,049— —0,0096		0,0095— —0,005		0,0049— —0,002		<0,002		
	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	
Sedimentär	—	—	—	1	—	2	—	6	12	2	—	1	2	2	14
Hydro- thermal	—	—	7	8	—	5	13	10	27	3	—	4	3	20	50
Metamor- phosiert	—	—	24	41	10	2	30	15	36	11	—	—	—	31	100

Tabelle 2. Pyritanalysen aus der metamorphosierte Lagerstätte Bystrý Potok

Nº d. Anal.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Lagerstätte Alžbeta	0,230	Spuren	230:1	0,0063	0	<0,002	0,08
2	Lagerstätte Alžbeta	0,218	Spuren	218:1	Spuren	0	<0,002	Spuren

Tabelle 3. Verteilung von Co und Ni in den Pyriten der Kieslagerstätte in den Kl. Karpaten

Zahl der Proben mit verschiedenem Co und Ni Gehalt in %														Gesamtzahl der Proben
0,9—0,5		0,049— —0,096		0,095— —0,05		0,049— —0,0096		0,0095— —0,002		0,0049—		<0,002		
CO	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	
—		6		5		15		22		—		2		50
	—		37		4		8		1				—	

Tabelle 4. Verteilung von Co und Ni in den Pyriten aus der Kieslagerstätte Heľpa

Zahl der Proben mit verschiedenem Gehalt an Co und Ni in %														Gesamtzahl der Proben
0,9—0,5		0,49—0,096		0,095—0,05		0,049— —0,0096		0,0095— —0,005		0,0049— —0,002		<0,002		
Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	
—		16		3		—		1		—		—		20
—			—		—		11		9		—		—	

Aus einem Vergleich der Kobalt- und Nickelgehalte der Kieslager Kleine Karpaten, Heľpa und Smolník ersehen wir, daß die Pyrite aus den Kleinen Karpaten durchschnittlich 0,032% Co und 0,148% Ni bei einem Verhältnis Co:Ni 1:4,6 (Durchschnitt aus 50 Analysen) aufweisen, während die Pyrite aus Heľpa einen Durchschnittsgehalt von 0,136% Co und 0,0025% Ni bei einem Verhältnis Co:Ni

5,4:1 (Durchschnitt aus 20 Analysen) haben und die Pyrite aus Smolník durchschnittlich bloß 0,020% Co und rund 0,001% Ni zeigen bei einem Gesamtverhältnis Co:Ni 20:1 (Durchschnitt aus 28 Analysen).

Aus den angeführten Analysen läßt sich schließen, daß die höher metamorphisierten Pyrite, d. i. solche, die bei höheren Temperaturen und Drücken entstanden sind, höhere Gehalte an Ni und Co aufweisen. Die Kieslager der Kleinen Karpaten und diejenigen von Heľpa weisen einen höheren Grad von Metamorphose auf (B. Cambel, G. Kupčo, 1953; B. Cambel, 1959; V. Zoubek, G. Gorek, 1951), während die Pyritlagerstätten von Smolník in der niedriger temperierten Epizone (J. Ilavský, 1956; J. Ilavský, J. Mrozek, 1960) liegen.

Nachfolgend bringen wir die Verteilung der Spurenelemente innerhalb der einzelnen Lagerstätten (Tab. 6, 8, 10).

Wenn wir an Hand der Analysenergebnisse die Pyrite der kleinkarpatischen Lagerstätten geochemisch charakterisieren wollen, gibt es gewisse Schwierigkeiten. Die Analysen dieser Pyrite stimmen nämlich im allgemeinen mit keinem einzigen Typus der sedimentären Pyrite Hegemanns überein. Das Problem der Genese der kleinkarpatischen Kieslager ist durch den hochmetamorphen Charakter der vorvaristischen Vererzung und durch die Verknüpfung der älteren Vererzung mit der hydrothermalen, nachgranitischen, metallogenen Phase (B. Cambel, G. Kupčo, 1953) bedeutend erschwert. Diese Feststellung wird durch die auf Tab. 6 angeführten Analysen bestätigt, welche ein beträchtlich schwankendes (von 2,8:1 bis 1:43) Co/Ni Verhältnis ergeben, wobei, wie man sieht, im allgemeinen das Nickel überwiegend ist. Auch die Pyritkonzentrate aus den Bergwerken in Pezinok zeigen nach Entfernung des anwesenden Magnetkieses einen ähnlichen Chemismus, wie die in unserem Laboratorium abgetrennten Pyrite. Die Analysen der Konzentrate sind zusammen mit den übrigen Analysen in Tab. 6 angeführt. Es handelt sich um die Analysen Nr. 37, 38, 41, 42 und 43. Die Analysen dieser Konzentrate bedeuten den wirklichen Durchschnitt der an verschiedenen Stellen der Lagerstätte geförderten Pyriterze. Auch dadurch wird die Tatsache bestätigt, daß in den kleinkarpatischen Pyriterzen das Nickel gegenüber dem Kobalt vorwiegt, wie bereits vorher von B. Cambel, G. Kupčo (1953) auf Grund qualitativer Analysen und von S. Ďurovič (in B. Cambel, M. Böhm, 1955) auf Grund polarographischer Analysen aus ungetrennten Erzen festgestellt wurde.

Tabelle 5. Verteilung von Co und Ni in den Pyriten aus der Kieslagerstätte Smolník

Zahl der Proben mit verschiedenem Gehalt an Co und Ni in %														Gesamtzahl der Proben
0,9—0,5		0,49—0,096		0,095—0,05		0,049— —0,0096		0,0095— —0,005		0,0049— —0,002		<0,002		
Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	
—		—		2		16		10		—		—		28
—			—		—		—		2		—		26	

Tabelle 6. Verteilung der Spurenelemente in den Pyriten der Lagerstätte in den Kleinen Karpaten

Anal. № d.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Pernek, Grube Karol, Stollen unter dem Misársky	<0,007	0,0209	~1 : 4	0,0026	0	<0,002	Spuren
2	Pernek, unt. Stollen unter dem Misársky	<0,007	0,138	~1 : 27	<0,002	0,0053	0,0034	0,0051
3	Pernek, unterste Halde a. d. neuen Förderstollen	<0,007	0,030	~1 : 6	0	Spuren	<0,002	0,0059
4	Pernek, Zubau-Stollen aus dem Fallstollen	<0,007	0,129	~1 : 26	Spuren	0	Spuren	0,0050
5	Pezinok, Augustin Stollen	0,0098	0,162	1 : 16	0	0,0062	<0,002	0,0112
6	Pernek, Gr. Karol Stollen unter dem Misársky	<0,007	0,142	~1 : 28	0	Spuren	<0,002	0,0048
7	Pezinok, Stollen Rýhová, Erzhalde	0,007	0,182	1 : 36	<0,002	0,0066	Spuren	0,0076
8	Pezinok, Stollen Rýhová, Erzhalde	<0,007	0,142	1 : 28	Spuren	0,0064	Spuren	0,0066
9	Pezinok, Augustin-Stollen, AP 2-7	0,0355	0,191	1 : 5,3	<0,002	0,0029	0,0031	0,0148
10	Pezinok, Augustin-Stollen, AP 1-5	0,025	0,155	1 : 6,2	0,0046	0,0047	0,0095	0,0186
11	Pezinok, Augustin-Stollen	0,078	0,047	1,7 : 1	0,031	0,0042	0,0110	0,138
12	Pezinok, Johannes-Stollen I, Rybníček	0,020	0,118	1 : 5,9	<0,002	<0,002	Spuren	0,0063
13	Cajla, a. d. Samml. d. Slov. Nat. Museums	0,026	0,155	1 : 6	<0,002	0	Spuren	0,063
14	Pezinok, Pyrit-Stollen	0,0140	0,198	1 : 14	<0,002	0,0031	0	0,0079
15	Cajla, a. d. Samml. d. Lehrst. f. Min. u. Krist.	0,0084	0,162	1 : 19	<0,002	0,0084	<0,002	0,030
16	Cajla, unterer Augustin-Stollen	<0,007	0,209	~1 : 42	<0,002	0,0085	Spuren	0,0085
17	Cajla, Schurfstollen	0,068	0,240	1 : 3,5	Spuren	<0,002	Spuren	0,0118
18	Pezinok, Augustin-Stollen AP 2-6	0,077	0,194	1 : 2,5	<0,002	0,0032	0,041	0,0085
19	Pezinok, Augustin-Stollen AP 10-22	0,0085	0,157	1 : 18	<0,002	0,0072	0,0023	0,061
20	Pezinok, Augustin-Stollen AP 9-20	0,0094	0,183	1 : 19	<0,002	0,0046	0,0019	0,0080
21	Pezinok, Augustin-Stollen AP 3-10	0,0166	0,280	1 : 17	Spuren	0,0055	Spuren	0,0132
22	Pezinok, Augustin-Stollen AP 7-17	<0,007	0,158	~1 : 31	0	0,005	Spuren	0,0056
23	Pezinok, Rýhová Stollen, Erzhalde	<0,007	0,191	~1 : 38	Spuren	0,0054	Spuren	0,0074
24	Pezinok, Augustin-Stollen AP 5-14	0,031	0,130	1 : 4,2	Spuren	0,0033	Spuren	0,0056
25	Pezinok, Augustin-Stollen AP 10-23	<0,007	0,158	1 : 31	Spuren	0,0047	Spuren	0,0066
26	Pezinok, Augustin-Stollen, aus dem Förderstollen	0,145	0,0355	4 : 1	0	0	<0,002	Spuren
27	Pezinok, Pyrit-Stollen, Halde	0,0123	0,129	1 : 10	0,0032	0,0031	Spuren	0,0108

28	Pezinok, Rýhová-Stollen, Halden	0,009	0,191	1 : 20	Spuren	0,0064	Spuren	0,0078
29	Pezinok, Augustin-Stollen AP 7-16	0,103	0,042	2,4 : 1	Spuren	<0,002	0,0025	0,023
30	Pezinok, östl. vom Rybníček	0,115	0,091	1,3 : 1	<0,002	0,0037	<0,002	<0,002
31	Kuchyňa, Modranská dolina	0,148	0,158	1 : 1,1	<0,002	Spuren	0,0030	0,043
32	Pezinok, Augustin-Stollen AP 8-18	0,0130	0,157	1 : 1,2	<0,002	0,0025	Spuren	0,0073
33	Pezinok, Augustin-Stollen AP 8-19	0,089	0,104	1 : 1,1,2	<0,002	0,0058	0,0034	0,0025
34	Pezinok, Augustin-Stollen AP 4-11	0,120	0,057	2,1 : 1	0,0028	0,0038	<0,002	<0,002
35	Pezinok, Augustin-Stollen AP 3-8	0,130	0,046	2,8 : 1	<0,002	0,0069	0,0022	0,0067
36	Pezinok, Augustin-Stollen AP 3-9	<0,007	0,164	~1 : 33	<0,002	0,0090	0,0025	0,0052
37	Pezinok, Konzentrat 859, 970	0,013	0,169	1 : 13	0	0,0038	Spuren	0,0042
38	Pezinok, Konzentrat 1013, 630	0,0096	0,154	1 : 15	Spuren	0,0038	Spuren	0,0049
39	Pezinok, Augustin-Stollen AP 4-12	0,0122	0,176	1 : 15	<0,002	0,0044	<0,002	0,137
40	Pezinok, Augustin-Stollen AP 6-15	<0,007	0,170	~1 : 34	Spuren	0,0078	<0,002	0,0050
41	Pezinok, Konzentrat 1034, 440	<0,007	0,145	~1 : 29	Spuren	0,0038	Spuren	0,0044
42	Pezinok, Konzentrat 5-V/56	<0,007	0,152	~1 : 30	Spuren	0,0049	Spuren	0,0052
43	Pezinok, Konzentrat IX/58	<0,007	0,157	~1 : 31	Spuren	0,0044	Spuren	0,0072
44	Pezinok, Augustin-Stollen, AP 9-21	<0,007	0,154	~1 : 30	Spuren	0,0064	<0,002	0,0050
45	Pezinok, Augustin-Stollen AP 1--4	0,074	0,214	1 : 2,9	<0,002	0,0083	0,0040	0,0091
46	Pezinok, Konzentrat 315, 675	0,0140	0,144	1 : 10	<0,002	0,0044	<0,002	0,0057
47	Pezinok, Stollen Rybníček	<0,007	0,217	~1 : 43	~0,12	0,0095	0,093	0,318
48	Pezinok, Augustin-Stollen AP 8-18	0,008	0,148	1 : 18	Spuren	0,0035	<0,002	<0,002
49	Cajla Ca a. d. Mat. Lehrst. min. Rohst. u. Geoch.	Spuren	0,0112	1 : 11	0,0135	0	Spuren	0,0109
50	Pernek, Zubau-Stolle	<0,007	0,147	1 : 29	0,038	0	0	0,0193
51	Pernek, 155, P12 a. d. Mat. Lehrst. min. Rohst.	<0,007	0,211	1 : 42	0,041	0	<0,002	0,0171
52	Častá, Maria-Grube	0,049	0,122	1 : 2,5	~0,2	0	Spuren	0,052
53	Cajla Ca6 a. d. Mat. Lehrst. min. Rohst.	<0,007	0,0087	~1 : 1,7	0,0025	0	Spuren	0,0050
54	Cajla Ca6 a. d. Mat. Lehrst. min. Rohst.	Spuren	0,0061	1 : 6,1	0,028	0	Spuren	0,0090
55	Častá, Maria Gr.	0,037	0,089	1 : 2,4	0,0659	0	Spuren	0,0135

Tabelle 7. Analysen der nebeneinander auftretenden Magnetkiese und Pyrite aus den Kleinen Karpaten

Nr. d. Probe	Fundort	Mineral	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
5	Augustin-Stollen	Magnetkies	0,009	0,170	1 : 19	0,032	0,0119	0,0388	0,172
		Pyrit	0,0098	0,162	1 : 16	0	0,0062	<0,002	0,0112
11	Augustin-Stollen	Magnetkies	<0,009	0,322	1 : 54	0,0137	0,0063	0,039	0,0507
		Pyrit	0,078	0,047	1,7 : 1	0,031	0,0042	0,0110	0,138
14	Augustin-Stollen	Magnetkies	<0,009	0,248	1 : 42	0,040	0,0057	0,0236	0,0196
		Pyrit	0,0140	0,198	1 : 14	<0,002	0,0031	0	0,0079
18	Augustin-Stollen AP 2—16	Magnetkies	<0,009	0,340	1 : 56	0,035	0,0075	0,044	0,114
		Pyrit	0,077	0,194	1 : 2,5	<0,002	0,0032	0,041	0,0085
21	Augustin-Stollen	Magnetkies	<0,009	0,266	1 : 44	0,0202	0,0071	0,0168	0,0335
		Pyrit	0,0166	0,280	1 : 17	Spuren	0,0055	Spuren	0,0132
29	Augustin-Stollen AP 7—16	Magnetkies	<0,009	0,330	1 : 55	0,0138	0,0063	0,0199	0,036
		Pyrit	0,103	0,042	2,4 : 1	Spuren	<0,002	0,0025	0,023
30	östl. vom. St. Rybníček	Magnetkies	<0,009	0,410	1 : 73	0,041	0,006	0,033	0,071
		Pyrit	0,115	0,091	1,3 : 1	<0,002	0,0037	<0,002	<0,002
33	Augustin-Stollen AP 8—19	Magnetkies	<0,009	0,320	1 : 53	0,046	0,0089	0,037	0,066
		Pyrit	0,089	0,104	1 : 1,2	<0,002	0,0058	0,0034	0,0025

Wie es scheint ist es ein für die kleinkarpatischen Lagerstätten spezifisches Merkmal, daß das Ni/Co Verhältnis auch bei den hydrothermalen Pyriten zugunsten des Ni verschoben ist (An. Nr. 51, 52, 55). Bei den hydrothermalen, im dunklen Quarz auftretenden Pyriten ist das Verhältnis Ni/Co nur um ein Weniges auf die Seite des Ni verlagert wobei die Menge Ni nicht mehr als tausendstel % ausmacht (An. Nr. 53, 54). Von den übrigen Spurenelementen tritt in den Pyriten der Kleinen Karpaten Molybden auf. Von 55 Proben fand man in 44 Molybden in Konzentrationen von Spuren bis 0,0095%. Bemerkenswert ist, daß das Molybden annähernd konstante Konzentrationen aufweist und daß es in Pyriten hydrothermalen Entstehung nicht vorkommt. Es hat die Tendenz sich in Pyriten mit höherem Ni Gehalt zu konzentrieren. Mit Hilfe des Phasentrennungsverfahrens stellten wir fest, daß der Gehalt an Molybden bei Wiederholung der Analyse konstant bleibt. Dagegen wurde bei den Mn, V und Ti Gehalten bei dem gleichen Verfahren und

Tabelle 8. Verteilung der Spurenelemente in den Pyriten der Lagerstätte von Helpa

Nr. d. An.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Westl. Lagerstätte a. d. Mat.	0,0087	0,028	1 : 3,2	0,0166	0	<0,002	<0,002
2	Westl. Lagerst., Stollen 3, Halden	0,250	0,011	22 : 1	0,0204	0	<0,002	0
3	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,077	0,0050	15 : 1	0,026	0,0024	0,0042	<0,002
4	Westl. Lagerst., Stollen 1, Halden	0,117	0,0096	12 : 1	0,0064	0	<0,002	0,0025
5	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,209	0,0108	19 : 1	0,048	<0,002	0,0087	<0,002
6	Westl. Lagerst., Stollen 3, Halden	0,230	0,030	8 : 1	0,04	<0,002	0,0032	<0,002
7	Westl. Lagerst., Stollen 3, Halden	0,370	0,0073	50 : 1	~0,12	<0,002	0,035	0,0106
8	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,115	0,0078	15 : 1	~0,30	0,0028	0,0467	0,093
9	Westl. Lagerst., Stollen 3, Halden	0,220	0,0058	38 : 1	0,0098	0	<0,002	<0,002
10	Westl. Lagerst., Stollen 2, Halden	0,132	0,008	16 : 1	0,0112	<0,002	0,0047	<0,002
11	Westl. Lagerst., Stollen 2, Halden	0,145	0,0066	22 : 1	0,031	<0,002	0,0021	<0,002
12	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,112	0,0182	6,1 : 1	0,0142	<0,002	<0,002	<0,002
13	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,071	0,0129	5,5 : 1	0,044	<0,002	0,002	<0,002
14	Westl. Lagerst., Stollen 3, Halden	0,192	0,0052	37 : 1	0,0197	0	<0,002	<0,002
15	Östl. Lagerstätte Stollen 1; 7 m	0,087	0,0118	7,3 : 1	0,081	<0,002	0,0058	0,0026
16	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,105	0,0059	18 : 1	~0,30	<0,002	0,0112	Spuren
17	Westl. Lagerst., a. d. Mat. Lehrst.	0,132	0,0174	7,5 : 1	0,002	<0,002	Spuren	0,0389
18	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,098	0,0104	9,4 : 1	0,026	<0,002	<0,002	Spuren
19	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,159	0,008	20 : 1	0,0053	<0,002	<0,002	<0,002
20	Westl. Lagerst., Stollen 1, Münd.	0,119	0,0088	13 : 1	~0,13	0,002	0,0034	<0,002

Tabelle 9. Verteilung der Spurenelemente in den nebeneinander auftretenden Pyriten und Magnetkiesen in der Lagerstätte von Heľpa

Nr. d. Anal.	Fundort	Mineral	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
4	Westl. Lagerst., Stollen Nr. 1	Magnetkies	<0,009	0,082	1 : 14	0,032	0	0,0094	0,0097
		Pyrit	0,117	0,0096	12 : 1	0,0064	0	<0,002	0,0025
10	Westl. Lagerst., Stollen Nr. 2	Magnetkies	<0,009	0,092	1 : 15	~0,120	~0,0028	0,0103	0,0096
		Pyrit	0,132	0,008	16 : 1	0,0112	<0,002	0,0047	<0,002
11	Westl. Lagerst., Stollen Nr. 2	Magnetkies	<0,009	0,090	1 : 16	~0,126	<0,0026	0,0137	0,106
		Pyrit	0,145	0,0066	22 : 1	0,031	<0,002	0,0021	<0,002
15	Östl. Lagerst., Stollen Nr. 1 7 m v. d. Mündung	Magnetkies	<0,009	0,103	1 : 17	~0,11	0	0,0157	0,0078
		Pyrit	0,087	0,0118	7,3 : 1	0,081	<0,002	0,0058	0,0026
17	Westl. Lagerst. H 4 6 m von d. Punkte 6	Magnetkies	<0,009	0,0841	1 : 14	~0,13	<0,0026	0,0266	0,009
		Pyrit	0,132	0,0174	7,5 : 1	<0,002	<0,002	Spuren	0,0389
18	Westl. Lagerst., Stollen Nr. 1 Mündung	Magnetkies	<0,009	0,091	1 : 15	~0,30	0	0,052	0,0107
		Pyrit	0,098	0,0104	9,4 : 1	0,026	<0,002	<0,002	Spuren

Wiederholung eine Erniedrigung der Werte beobachtet und zwar bei Mn gleichsam bis auf den Nullwert, bei V und besonders Ti auf tausendstel bis hundertstel %. Das Vanad ist offensichtlich teilweise biogeochemischer Herkunft und in der Graphitsubstanz enthalten (B. C a m b e l, G. K u p ě o, 1953; J. J a r k o v s k ý, G. K u p ě o 1956). Die geringen Schwankungen des Ni Gehaltes innerhalb der Grenzen 0,1—0,2 % bei den meisten kleinkarpatischen Pyriten und die Konstanz des Mo Gehaltes in den meisten analysierten Proben, deren Großteil den älteren vorgranitischen Pyriterzen angehört, führt zur Voraussetzung eines ursprünglich sedimentären Charakters dieser Pyrite.

Nach B. C a m b e l (1959) wird die älteste Vererzung in den Lagerstätten der Kleinen Karpaten durch metamorphe Kieslager gebildet, deren genetische Probleme noch nicht eingehender bekannt sind; doch ist es sicher, daß die Entstehung

Tabelle 10. Verteilung der Spurenelemente in den Pyriten der Lagerstätte von Smolník

Nr. d. An.	Fundort	% Co	% Ni	Co:Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Folgestollen unter Bl. 9, II. Kamin	0,012	<0,002	7 : 1	<0,002	0	<0,002	0,036
2	Folgestollen unter Bl. B	0,0083	<0,002	8 : 1	0	0	0	0,044
3	Ehm. Blok Nr. 19, Osten	0,030	0,0064	4,8 : 1	0,0087	0	<0,002	0,051
4	A. d. Samml. d. Lehrs. f. Min. u. Krist.	0,008	<0,002	8 : 1	0	0	<0,002	0,0151
5	Querst. beim Mittl. St. 48 A	0,078	<0,002	78 : 1	0,0049	Spur.	Spuren	0,059
6	Kolchoz, Kamin v. Block 117	0,046	<0,002	46 : 1	<0,002	0	Spuren	0,0038
7	Karitas, III. Kamin. II. Folgest. 48	0,0138	<0,002	14 : 1	Spuren	0	<0,002	0,0162
8	Halden I	0,0191	<0,002	19 : 1	Spuren	0,0031	Spuren	0,0209
9	Halden II	0,0145	<0,002	14 : 1	0,010	Spur.	Spuren	Spuren
10	Smol. Hütte I	<0,007	<0,002	—	Spuren	0	Spuren	0,026
11	Smol. Hütte II	<0,007	<0,002	—	<0,002	0	0	0,0147
12	Smol. Hütte III	0,0071	<0,002	7 : 1	<0,002	0	<0,002	0,022
13	Halden III	0,037	<0,002	37 : 1	<0,002	0	<0,002	0,094
14	Halden IV	0,052	<0,002	52 : 1	0,0047	0	<0,002	0,106
15	Smol. Hütte IV	0,0113	<0,002	11 : 1	0	0	Spuren	0,0139
16	Halden V	<0,007	<0,002	—	<0,002	0	<0,002	0,0113
17	Karitas, Arbeitsplatz I	0,0095	<0,002	10 : 1	Spuren	0	Spuren	0,037
18	Halden VI	<0,007	<0,002	—	Spuren	0	<0,002	0,0093
19	V. Horizont West.	0,0126	0,0054	2,3 : 1	0,0033	0	Spuren	0,047
20	I. Horiz., Ost	0,0183	<0,002	18 : 1	<0,002	0	Spuren	0,0210
21	Halden VII	0,034	<0,002	34 : 1	Spuren	0	Spuren	0,0044
22	I. Horiz., Ost	0,0155	<0,002	15 : 1	<0,002	0	<0,002	0,0191
23	Halden VIII	0,0087	<0,002	8,7 : 1	Spuren	0	<0,002	0,0028
24	Karitas, Arbeitsplatz II	0,0172	<0,002	17 : 1	<0,002	0	Spuren	0,040
25	V. Horizont, Ost	0,0175	<0,002	17 : 1	<0,002	0	<0,002	0,0059
26	Halden IX	<0,007	<0,002	—	0,0138	0	0	0,0070
27	Halden X	0,039	<0,002	39 : 1	Spuren	0	Spuren	0,040
28	Halden XI	0,0191	<0,002	19 : 1	<0,002	0	Spuren	0,0214

des Pyrits mit geringen Beimengungen von Chalkopyrit und Sphalerit mit dem submarinen, offiolithischen, basischen Vulkanismus im altpaläozoischen Geosynklinalmeer in genetischem Zusammenhang steht. Die Erzbildung ist an die sedimentäre Exhalationsphase der vulkanischen Tätigkeit gebunden. Die Kieslager wurden zur Zeit der hercynischen Orogenese und besonders während der Intrusion der granitoiden Gesteine stark metamorphosiert, wodurch bedeutende Mineralveränderungen hervorgerufen wurden. Einen weiteren genetischen Typus bilden die epigenetischen hydrothermalen Lagerstätten jüngeren Alters im Kristallin. Diese Lagerstätten entstehen gewöhnlich an den Stellen der alten Kiesvererzung in den pyritführenden produktiven Schichtfolgen, die durch Lagen aktinolithischer Graphitschiefer gebildet werden. Für die im Kristallin der Kleinen Karpaten auftretenden Lagerstätten ist es eine charakteristische Erscheinung, daß in den bedeutendsten Lagerstätten des Gebietes die ältere vorhercynische Kiesvererzung mit der jüngeren, hydrothermalen, nachgranitischen gemeinsam auftritt. So entstehen polygene Lagerstätten von kombinierter Bildungsweise, indem zwei voneinander unabhängige und geochemisch verschiedene Prozesse an ihrer Bildung beteiligt waren.

Zum gegenseitigen Vergleich der in einem Handstück nebeneinanderauftretenden Pyrite und Magnetkiese der Kleinen Karpaten führen wir in Tab. 7 neben den Analysen der Pyrite auch die Analysen der Magnetkiese an.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, herrscht überall, sowohl in den Pyriten, als auch in den Magnetkiesen das Nickel dem Kobalt gegenüber vor, wobei in letzteren der Ni Gehalt größer ist als in den Pyriten.

Wenn wir die übrigen Spurenelemente, d. i. Mn, Mo, V und Ti in den Pyriten und Magnetkiesen zum Vergleich heranziehen, sehen wir ein bedeutendes Übergewicht aller vier Elemente in den Magnetkiesen, was bis zu einem gewissen Grad auch durch das komplizierte Verfahren bei der Abtrennung des Magnetkieses verursacht ist, da dieser das dichte Erz bildet und mit anderen Mineralen durchwachsen zu sein pflegt.

Bei den Pyriten aus dem Kieslager bei Heľpa wird im allgemeinen im Vergleich mit den kleinkarpatischen eine Umkehr des Verhältnisses Co/Ni beobachtet und darum können erstere mit einigen Typen von Hegemanns sedimentären Pyriten verglichen werden. Der Kobaltgehalt der meisten Pyrite der europäischen Lagerstätten ist in Hegemanns Analysen in hundertstel und zehntel %, seltener in tausendstel % angegeben, der Nickelgehalt in tausendstel, seltener in hundertstel %. Die Pyrite von Heľpa enthalten Co zumeist in zehntel % (0,10—0,37%), in einigen Analysen (3, 13, 15, 18) bewegt sich der Co Gehalt innerhalb von hundertstel % (0,071—0,098%) und nur 1 Analyse (Nr. 1) gibt einen Co Gehalt in tausendstel % (0,0087%) an. Der Mn Gehalt schwankt meist innerhalb der tausendstel %, Molybden ist in einer Menge von 0,001 bis 0,0024% anwesend, Vanad tritt in tausendstel % auf, in zwei Proben in hundertstel %. Titan pflegt in weniger als 0,002% anwesend zu sein, doch zeigen drei Proben einen Ti Gehalt in hundertstel %.

Da Pyrit in der Kieslagerstätte gemeinsam mit Magnetkies auftritt ist es nötig die Verteilung von Co und Ni in diesen beiden Mineralen zu vergleichen. Die Analysen sind in Tabelle 9 angeführt. Wir haben solche Handstücke ausgesucht, wo Pyrit und Magnetkies nebeneinander vorkommen. In den Erzen von Heľpa ist Magnetkies im Vergleich mit Pyrit weitaus vorherrschend und tritt auch oft nur allein auf.

Bei einem Vergleich der nebeneinander vorkommenden Pyrite und Magnetkiese aus den Lagerstätten Pezinok und Heľpa ergeben sich Unterschiede bei den Pyriten, wie bereits angeführt wurde, aber auch bei den Magnetkiesen, indem die Magnetkiese aus den Kleinen Karpaten mehr Nickel enthalten, als diejenigen von Heľpa. Das wäre darauf zurückzuführen, daß einige Bildungsbedingungen der kleinkarpatischen Lagerstätten von denjenigen der heľpa-ischen verschieden sind, indem letztere im allgemeinen zwei bis dreimal ärmer an Nickel sind als die Erzlager in den Kleinen Karpaten.

Wenn wir endlich die Pyrite von Heľpa in Bezug auf ihren Gehalt an Mn, Mo, V und Ti mit den in der selben Lagerstätte vorkommenden Magnetkiesen vergleichen sehen wir, daß auch diese Elemente in den Magnetkiesen vorherrschend sind. Ferner geht klar hervor, dass Mo, V und Ti in den Magnetkiesen von Heľpa in relativ geringeren Konzentrationen vertreten sind, als in den kleinkarpatischen, das Mangan hingegen in den Magnetkiesen von Heľpa vorherrschend ist.

Es wird empfohlen, die analytisch-geochemischen Studien nicht nur auf die in Gesellschaft des Pyrits auftretenden Erzminerale zu beschränken. Es ist nötig auch die silikatischen Komponenten des Nebengesteins zu prüfen, z. B. Amphibol, der eine Komponente der älteren vorgranitischen kleinkarpatischen Pyrite in den Erzen vom Typus Amphibol-Pyrrhotin-Pyrit bildet und außer anderen Faktoren bis zu einem gewissen Grad auch den Nickelgehalt in den kleinkarpatischen Pyriten und Pyrrhotinen beeinflussen kann, da bekanntlich die Amphibole mit Mg-Gehalt unter günstigen Bedingungen gleichzeitig auch durch das dem Mg isovalente Ni^{2+} angereichert werden, dessen Ionenradius 0,78 Å beträgt, also dem Ionenradius des Mg^{2+} gleich ist.

Die Verteilung von Co und Ni in den Pyriten von Smolník ist durch ein auf die Seite des Kobalts verlagertes Co/Ni Verhältnis gekennzeichnet; der Kobaltgehalt beträgt ungefähr 0,005—0,078%. Die meisten Pyrite enthalten ungefähr 0,01 bis 0,03% Kobalt, durchschnittlich 0,02% (Ergebnis von 18 Analysen). Das Nickel ist durch die sehr unbedeutenden Gehalte von ungefähr 0,001 bis 0,0064% gekennzeichnet. Der Durchschnitt ist ungefähr 0,0013% Ni (aus 28 Analysen). Mangan ist nur in tausendstel % anwesend, Molybden nur in drei Proben: davon in zwei nur in Spuren und in einem Falle in tausendstel %, Vanad meist in Spuren und Titan in hundertstel %.

Bei einem gegenseitigen Vergleich der Verteilung der Spurenelemente in drei untersuchten Kieslagerstätten in Bezug auf die absoluten Werte Co und Ni wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Die Pyrite der Kleinen Karpaten weisen im allgemeinen einen in Bezug auf Kobalt vorherrschenden Nickelgehalt auf, wobei die Magnetkiese höhere Gehalte an Nickel haben, als die Pyrite. Im Ganzen wurde eine Unbeständigkeit in den absoluten Werten Co und Ni festgestellt, indem in den meisten Proben der Ni Gehalt zwischen 0,1 und 0,2 % schwankt, der Co Gehalt dagegen nur innerhalb von hundertstel und tausendstel und vereinzelt in zehntel % variiert.

2. Die Kieslagerstätte von Heľpa weist zwar eine genetische Analogie mit der kleinkarpatischen auf (B. C a m b e l, M. B ö h m e r, 1955), doch in geochemischer Hinsicht haben die Pyrrhotin-Pyrit-Erze von Heľpa andere absolute Werte Co und Ni und auch ein anderes Verhältnis dieser Elemente. Dieses Verhältnis ist bei den Pyriten zugunsten des Kobalts verlagert, bei den Pyrrhotinen dagegen zugunsten des Nickels. Desgleichen macht sich eine gewisse Konstanz in den absoluten Werten des Kobalts und auch des Nickels innerhalb der Lagerstätte

Tabelle 11. Analysen der hydrothermalen Pyrite

Nr. d. Anal.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Banská Štiavnica Z — ŠP 4	<0,007	Spuren	—	<0,002	0,0023	0	Spuren
2	Banská Štiavnica Z — ŠP 5	<0,007	Spuren	—	0,014	0	Spuren	0,0034
3	B. Štiavnica, Schacht Michal, Biber-Gang, Nord	<0,007	<0,002	—	<0,002	0,0035	Spuren	<0,002
4	Banská Štiavnica Z — ŠH 4	<0,007	<0,002	—	Spuren	0,0026	Spuren	0,036
5	Banská Štiavnica Z — ŠH 5	<0,007	Spuren	—	0,010	0	Spuren	0,0026
6	B. Štiavnica aus d. Sa. Lehrst. f. Min. u. Kryst.	<0,007	0	—	0,0041	0	<0,002	<0,002
7	B. Štiavnica aus d. Sa. d. Slow. Nationalmuseums	<0,007	Spuren	—	0,072	0	<0,002	<0,002
8	Banská Štiavnica, Kristall (210)	0,0069	0,0045	1,6 : 1	<0,002	0	Spuren	0,028
9	Banská Štiavnica, aus d. Sa. des Štúr-Museums	<0,007	0	—	0,0037	Spuren	Spuren	Spuren
10	Banská Štiavnica	<0,007	0	—	0,0069	0	Spuren	Spuren
11	Banská Štiavnica	<0,007	Spuren	—	0,040	0	Spuren	0,051
12	Banská Štiavnica, Michael-Schacht	<0,007	0	—	0	0	0	Spuren
13	B. Štiavnica, aus. d. Samml. des Slow. Mus.	<0,007	Spuren	—	<0,002	0	0	Spuren
14	Tal Hrochotská dolina, Region Kyslinky	0	0	—	0	0	0,002	0,002
15	Kremnica, Pyrit-Konzentrat	0,0108	0,0033	3,2 : 1	0,0030	Spuren	Spuren	0,110
16	Kremnica, Impregnat im Diorit-Porphyr	0,034	0,021	1,6 : 1	0	0	0,002	0,189
17	Herichová	<0,007	<0,002	—	0	0	<0,002	<0,002
18	Koprás	<0,007	0,0086	1 : 1,8	0,003	0	<0,002	<0,002
19	Nižná Slaná, Lagerstätte Mano	<0,007	0,24	1 : 48	<0,002	0	0	0,0091
20	Železník aus d. Samml. d. Slow. Nationalmuseums	<0,007	Spuren	—	0,012	0	Spuren	<0,002
21	Rudňany aus d. Samml. d. Slow. Nationalmuseums	0,270	0,161	1,6 : 1	Spuren	0	0	<0,002
22	Rudňany, Gang Droždiak	0,125	0,164	1 : 1,5	0	0	<0,002	0,0060
23	Rudňany, Gang Droždiak	0,042	0,107	1 : 2,5	0,0061	0	<0,002	Spuren
24	Rudňany, Gang Droždiak	0,024	0,080	1 : 3,3	0	0	0,002	<0,002
25	Rudňany Halden	<0,007	0,002	~2,5 : 1	<0,002	0	Spuren	<0,002

26	Rudňany Halden	<0,007	0,0204	~1 : 4	Spuren	0	0	<0,002
27	Rožňava Gang Sadlovská	0,34	0,35	1 : 1	Spuren	0	0	0,0180
28	Rožňava Marie-Grube	<0,007	0,0069	1 : 1,4	0	0	<0,002	<0,002
29	Rožňava Gang Bernardi	0,400	0,060	6,6 : 1	Spuren	0	0	<0,002
30	Rožňava Gang Grube	<0,007	0,024	1 : 5	0,0069	0	0	Spuren
31	Hirschkohlung östlich von Dobšiná	0,132	0,074	1,6 : 1	0	0	Spuren	<0,002
32	Spíšské mlynky Filip aus d. Samml. d. Slow. Mus.	0,0140	Spuren	14 : 1	<0,002	Spuren	Spuren	<0,002
33	Slovinky Pyrit-Konzentrat	0,264	0,051	5 : 1	0,050	0	0	0,0191
34	Fichtenhübel Halde	0,185	0,131	1,4 : 1	0,0165	0	<0,002	0,0032
35	Fichtenhübel Constancia	0,0155	0,029	1 : 1,9	0,0081	0	0	<0,002
36	Slavošovce	0,0311	<0,002	31 : 1	0	0	<0,002	<0,002
37	Ostrá, Hnúšťa 1	<0,007	0,037	1 : 7	0	0	<0,002	0
38	Ostrá, Hnúšťa 2	<0,007	0	—	0	0	<0,002	0,0055
39	Ratkovské Bystré	0,024	0,0083	3 : 1	0	0	<0,002	0,0072
40	Hnúšťa	0,053	0,0158	3,3 : 1	0	0	<0,002	0,002
41	Čížkobaňa 2 bei Ochťiná	0,0198	0,325	1 : 16	<0,002	<0,002	<0,002	0,0115
42	Čížkobaňa 2 bei Ochťiná	<0,007	0,0132	1 : 2,6	0	0	<0,002	0,0121
43	Pyrit-Grube südlich von Mútnik (Hnúšťa)	0,0240	0,0059	4 : 1	0	0	<0,002	0,0055
44	Medzev	0,0136	0,0080	1 : 1,7	0	0	<0,002	0,0130
45	Klenovec	<0,007	0,0152	1 : 3	0	0	<0,002	0,0035
46	Kokava n/R Lagerstätte Sinec	0,030	0,0078	3,7 : 1	<0,002	Spuren	Spuren	<0,002
47	Kokava n/R Lagerstätte Sinec	0,063	0,002	31 : 1	<0,002	0	Spuren	Spuren
48	Tal Mašňanská dolina bei Tisovec	<0,007	Spuren	—	<0,002	0	Spuren	0,002
49	Uhornánské Mýto St. Kompas	0,072	0,060	1,2 : 1	Spuren	0	Spuren	Spuren
50	Stirkenberg bei Mníšek n/Hnilcom	0,0246	Spuren	25 : 1	0,0168	0	<0,002	0,088
51	Stirkenberg bei Mníšek n/Hnilcom	0,0208	Spuren	21 : 1	Spuren	0	Spuren	0,025
52	Stirkenberg bei Mníšek n/Hnilcom	0,025	Spuren	25 : 1	0,003	0	Spuren	0,0196
53	Čučma, aus der Sb-Lagerstätte	0,044	0,0355	1,2 : 1	0	0	Spuren	<0,002

bemerkbar. Auch die einzige Analyse von Magnetkies und Pyrit aus der östlichen Lagerstätte (Tab. 9, An. Nr. 15), die von der westlich gelegenen Hauptlagerstätte ungefähr ein Kilometer entfernt ist, zeigt nahezu genau die gleichen Werte Co und Ni, wie die übrigen fünf Analysen aus der entfernten westlichen Lagerstätte. Das kann auf unveränderte physikalisch-chemische und geochemische Verhältnisse bei der primären Entstehung des Kieserzes, sowohl wie auch auf annähernd gleiche Bedingungen bei den metamorphen Prozessen hindeuten. Die übrigen Pyrit-Analysen aus der Lagerstätte von Heľpa (Tab. 8) weisen nur wenig veränderte absolute Werte auf, wobei das Verhältnis Co:Ni mit Ausnahme der Analyse Nr. 1 annähernd konstant ist. Natürlich machen sich auch in dieser Lagerstätte — wie V. Zoubek und G. Gorek (1951) anführen, gewisse Einflüsse hydrothermaler Vorgänge bemerkbar, die im Mikrochemismus der Magnetkies-Pyrit-Erze gewisse Veränderungen hervorrufen können. Die Analyse Nr. 1 stellt einen in die Gesteinsrisse umgelagerten Pyrit vor, der durch Übertragung des sulfidischen Materials durch Erzlösungen entstanden ist. Die annähernde Konstanz des Co Gehaltes in den Pyriten und des Ni Gehaltes in den Magnetkiesen führt — bei Anwendung Hegemanns geochemischen Kriterien — zur Voraussetzung, daß die primäre Erzbildung in der Lagerstätte von Heľpa wahrscheinlich eine sedimentäre war.

3. Wie aus Tab. 10 ersichtlich ist, zeigen die Pyrit-Analysen der Lagerstätte von Smolník niedrige absolute Werte des Kobalts und ausgesprochen nur Spurenwerte des Nickels. Die ziemliche Konstanz der Gehalte beider Elemente steht im Einklang mit Hegemanns geochemischer Kriterien. Auf dieser Grundlage wäre eine mögliche sedimentäre Entstehung der Pyrit-Lagerstätte von Smolník vorzusetzen. Freilich läßt sich dabei nicht sagen, um was für einen Typus sedimentärer Lagerstätten es sich handelt. Darüber könnte uns vielleicht nur eine geochemische Analyse, die anderen Spurenelemente betreffend, Aufschluß geben. Nach einer neueren Ansicht (J. Ilavský, J. Mrozek, 1960) handelt es sich um Pyrite, deren Bildung am wahrscheinlichsten mit dem basischen effusiven submarinen Vulkanismus im Gotland (?) verknüpft ist.

Von den übrigen Pyritvorkommen bringen wir die Analysen des hydrothermalen Pyrits aus der Region des neogenen Vulkanismus des Kremnicko-Štiavnické rudohorie (Kremnitz-Schemnitzer Erzgebirge), aus den hydrothermalen Lagerstätten des Zips-Gömörer Erzgebirges und der Tatroveporiden und weiterer Vorkommen ungeklärter Genese (Tab. 11).

Wie aus den Analysen in Tabelle 11 ersichtlich ist, handelt es sich um hydrothermale Pyrite aus den verschiedensten Lagerstätten. Die Kobalt- und Nickelgehalte schwanken hier beträchtlich. Das neogene vulkanische Gebiet von Kremnica-Štiavnica enthält Pyrite mit sehr niedrigen Co und Ni Konzentrationen und ein Vergleich zeigt, daß die Pyrite von Štiavnica niedrigere Werte von Co und Ni aufweisen (13 Analysen), als die Pyrite aus dem Kremnicaer Gebiet (2 Analysen). Dabei enthält das aus den Erzgruben N. U. in Banská Štiavnica (Analyse Nr. 11) gewonnene Pyritkonzentrat ebenfalls weniger Co und Ni als das Pyritkonzentrat aus den Kremnicaer Bergwerken. (An. Nr. 15). Die Analysen der Pyritkonzentrate dienen als gute Anzeiger des Chemismus des Pyrits in den einzelnen Lagerstätten.

Von den übrigen Spurenelementen ist das Molybden bemerkenswert. Es tritt in den Štiavnicaer Proben auf und zwar in solchen, die neben Pyrit auch Markasit (An. Nr. 1, 3, 4) enthalten. Aus den Co und Ni Gehalten kann man schließen, daß entweder die Thermalität der Kremnicaer Gänge im Ganzen relativ höher ist, als diejenige der Štiavnicaer Gänge, oder wurde hier der Gehalt an Spurenele-

menten mehr durch paragenetische Verhältnisse beeinflusst. Eine Klärung dieser Probleme kann jedoch nur die detaillierte Forschung bringen. Aus dem Gebiete des Berges Poľana gewannen wir eine Quarz-Druse mit Pyrit,* wo V und Ti in Spuren festgestellt wurden, Co und Ni aber überhaupt fehlen, also muß dieser Pyrit aus geochemisch sehr armen Thermen entstanden sein.

Die hydrothermalen Pyrite des Zips-Gömörer Erzgebirges weisen bedeutende Unterschiede und Abweichungen im Gehalt an Kobalt und Nickel auf. Auch innerhalb einer und der selben Lagerstätte wurden bedeutende Schwankungen beobachtet. So z. B. in der Lagerstätte Rudňany haben die Pyrite einen Co Gehalt von 0,270% bis 0,007% (An. Nr. 21—26). Auch der Nickelgehalt hat hier eine absteigende Tendenz von 0,164% bis 0,002%, wobei auch das Verhältnis Co:Ni von 2,5 : 1 bis 1 : 4 variiert. Eine ähnliche Situation herrscht in der Lagerstätte Rožňava. Hier befinden sich Pyrite mit einem Co Gehalt von 0,007% und einem Ni Gehalt von 0,0069% (An. Nr. 28), aber auch solche mit einem Co Gehalt von 0,34% und einem Ni Gehalt von 0,35% (An. Nr. 27). Auch in der Lagerstätte Fichtenhübel zeigt jede von den beiden Analysen andere Werte von Co und Ni (An. Nr. 34, 35). Ähnlich können wir auch die Pyrite der Fundorte Ostrý vrch (An. Nr. 37, 38) und Čížkobaňa (An. Nr. 41, 42) auswerten. Die übrigen Pyritvorkommen sind nur durch 1—2 Analysen vertreten. Interessant sind drei Pyritanalysen aus der Lagerstätte Stirkenberg, deren Kobalt- und Nickelgehalte konstant sind. Die Analysen aus dieser Lagerstätte gleichen den Pyritanalysen aus Smolník was uns zur Voraussetzung einer möglichen sedimentären Entstehung der Pyrite auch in dieser Lagerstätte führt.

Aus der Auswertung der analytischen Ergebnisse der Pyrite und Markasite sedimentärer Genese (Tab. 12) geht hervor, daß die absoluten Werte Co und Ni durchschnittlich sehr niedrig sind; beim Pyrit Co, 0,004% und Ni 0,017%, beim Markasit Co 0,008% und Ni 0,0140%. Die vorherrschende Stellung des Nickels und dessen Gehaltsschwankungen in den sedimentären Pyriten kann in erster Linie durch die relativ höhere Konzentration des Nickels im Nebengestein und durch den schwächeren Einfluß des Muttergesteins auf den Co Gehalt in den Pyriten erklärt werden. Was die Gültigkeit von Hegemanns geochemischer Regel betrifft wird dieselbe durch die Ergebnisse unserer Analysen im wesentlichen bestätigt, freilich gibt es dabei auch Ausnahmen (An. Nr. 12). Was die Bildung des Pyrits mit extremen Gehalten an Spurenelementen betrifft sei bemerkt, daß dessen nähere Bildungsbedingungen nicht bekannt sind und bei solchen Untersuchungen immer ein eingehendes Studium mit Hilfe aller zugänglichen Forschungsmethoden nötig ist, was wir bisher nicht getan haben. Dies gilt bei den sedimentären Pyriten auch für die Anwesenheit von Molybden in einigen Proben, wo dessen Gehalt relativ hoch ist (An. Nr. 9). Durch Wiederholung der Analysen der selben Pyritproben nach Durchführung der Phasentrennung stellten wir fest, daß das Molybden in den Pyriten keine fremde Beimengung bildet, sondern fester, wahrscheinlich isomorph, im Pyritgitter gebunden ist. Die erhöhte Mo-Konzentration in den Pyriten sedimentärer Entstehung erwähnt auch Z. Michalek (1958), wobei er statistisch beweist, daß die bei niedrigen Temperaturen gebildeten Pyrite höhere Molybdengehalte haben, als die höher temperierten. Der Verfasser gibt keine Erklärung für die Ursache dieser Erscheinung.

* Die Probe wurde uns von Doz. J. Húsenica aus der Hochschule für Forst- und Holzwesen in Zvolen freundlichst zugestellt.

Tabelle 12. Analysen der sedimentären Pyrite und Markasite

Nr. d. Anal.	Fundort	Nebengestein	Mineral	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Piešťany-Banka	pannonische Tone	Pyrit	<0,007	0,0108	~1 : 2,1	0	0	<0,002	0,0024
2	Piešťany-Banka	pannonische Tone	Pyrit	<0,007	0,0095	~1 : 1,9	0,0023	Spuren	Spuren	0,0023
3	Bratislava-Prievoz Bohrung J-18	pannonische Tone	Pyrit	0	0,0043	1 : 4,3	0,0067	0,0089	<0,002	0,087
4	Bratislava-Prievoz Bohrung J-18	pannonische Tone	Pyrit	0	<0,002	1 : 1	0,012	0,0055	<0,002	0,055
5	Litmanová (St. Lubovňa)	Pelokarbonat	Pyrit	<0,007	0,0101	1 : 2	0,0056	0,0024	<0,002	0,0062
6	Litmanová (St. Lubovňa)	Pelokarbonat	Pyrit	0,0075	0,030	1 : 4	0,061	Spuren	0,0040	0,046
7	Litmanová (St. Lubovňa)	Tone	Pyrit	<0,007	0,027	1 : 5,4	0,0024	0,002	<0,002	0,0070
8	Litmanová (St. Lubovňa)	Tone	Pyrit	<0,007	0,0085	1 : 1,7	Spuren	0,0053	<0,002	0,0157
9	Litmanová (St. Lubovňa)	Tone	Pyrit	<0,007	0,022	1 : 4,4	Spuren	0,086	Spuren	<0,002
10	Most — Chomutov	Kohle	Markasit	Spuren	Spuren	1 : 1	<0,002	0	Spuren	Spuren
11	Dol. Suchá bei Tešín	Kohle	Pyrit	<0,007	0,0058	1 : 1,1	~0,30	0	Spuren	0,0118
12	Medziholie unter den Roháče	liassische Kalke	Pyrit	<0,007	0,102	1 : 20	<0,002	0,002	Spuren	0,0165
13	Šankovce bei Jelšava Bohrung VS-1	Gips-Schichten- folge	Pyrit	<0,007	0,0026	1,9 : 1	~0,40	0	Spuren	Spuren
14	Šankovce bei Jelšava Bohrung Š-24	in der Oxydations- zone	Pyrit	Spuren	Spuren	1 : 1	0,0154	0	Spuren	0,0228

15	England, B-37 Waren	Untere Kreide	Pyrit	<0,007	0,049	1 : 8	0	0,0049	<0,002	<0,002
16	Komořany bei Most	Kohle	Mar- kasit	Spuren	0	1 : 1	0,003	0	<0,002	<0,002
17	Komořany bei Most	Kohle	Mar- kasit	0,024	0,0351	1 : 1,4	<0,002	0	Spuren	<0,002
18	Komořany bei Most	Kohle	Mar- kasit	Spuren	0,0069	1 : 6,9	Spuren	0	Spuren	0,078
19	Komořany bei Most	Kohle	Mar- kasit	Spuren	0,0054	1 : 5	<0,002	0	<0,002	0,075
20	Komořany bei Most	Kohle	Mar- kasit	0,0138	0,023	1 : 1,7	0,0076	Spuren	Spuren	0

Tabelle 13. Analysen der hochtemperierten Pyrite und Magnetkiese

Nr. d. Anal.	Fundort	Nebengestein	Mineral	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Hřiňová, Straßen- einschnitt	Granodiorit vom „Sihla“ Typus	Pyrit	0,527	0,0126	50 : 1	0,0095	0	<0,002	0,288
2	Hřiňová, Straßen- einschnitt	Granodiorit vom „Sihla“ Typus	Magnet- kies	<0,0098	~1,6	1 : 520	~0,78	0	0,142	0,123
3	NW von Rochovce	Lamprophyr des Kohút Kristallins	Pyrit	~0,7	0,209	3,3 : 1	0,065	0	0,0153	0,258
4	aus den Sammlun- gen VSEGEI Moskau	Plagiopegmatit	Pyrit	~0,7	~0,465	1,5 : 1	0	0	Spuren	0,057
5	aus den Sammlun- gen VSEGEI Moskau	Plagiopegmatit	Magnet- kies	0,076	~0,727	1 : 9,5	<0,002	0	0	0,063
6	Ranský Massiv Böhmen	Ultrabasikum	Pyrit	0,067	~0,75	1 : 11	0,0193	0	0	0,027
7	Ranský Massiv Böhmen	Ultrabasikum	Magnet- kies	0,135	~1,3	1 : 9,6	0,079	0	0,050	0,126
8	Ranský Massiv Böhmen	Ultrabasikum	Magnet- kies	0,110	~1,2	1 : 11	0,039	0	0,0121	0,056
9	Ranský Massiv Böhmen	Ultrabasikum	Magnet- kies	0,072	~1,35	1 : 18	0,029	0	0	0,066

Die absoluten Werte der Co und Ni Gehalte und das Verhältnis Co:Ni in den Markasiten lauten ähnlich wie bei den sedimentären Pyriten, wo Nickel in Bezug auf Kobalt vorherrschend ist.

In Tabelle 13 sind die hochthermalen, im Gestein nur als Accessorien auftretenden Pyrite und Magnetkiese angeführt (An. Nr. 1, 2, 3) und vergleichshalber auch Pyrit und Magnetkies aus dem Ranský Massiv in Böhmen, deren Entstehung für liquidmagmatisch gilt (Z. Mísař, J. Pokorný, 1960), sowohl wie auch Analysen magmatogener hochthermalen Pyrite und Magnetkiese aus der Sowjetunion. Insgesamt sind es in einer Probe nebeneinander auftretende Pyrite und Magnetkiese.

Aus den Analysen der hochthermalen Pyrite und Magnetkiese geht ganz klar hervor, daß die Kobalt- und Nickelgehalte in diesen genetischen Typen bedeutend erhöht sind. So hat der Pyrit aus dem Ranský Massiv einen verhältnismäßig hohen Nickelgehalt (An. Nr. 6), der nicht nur durch die hohe Temperierung der Lagerstätte, sondern vor allem durch geochemische Ursachen, d. i. die erhöhte Ni-Konzentration in dem ultrabasischen Nebengestein und auch durch die Anwesenheit des Pentlandits erklärbar ist. Im Magnetkies vom gleichen Typus ist das Verhältnis Ni/Co bedeutend zu Gunsten des Nickels verschoben.

Aus den beiden angeführten Orientationsanalysen zweier voneinander unabhängiger Skarnlagerstätten (Tab. 14) läßt sich schließen, daß der Pyrit aus der Skarnlagerstätte Kokava n/R bei höheren Temperaturen entstand, während der Pyrit aus dem Skarn von Vyhňa niedriger temperiert ist. Die auf Grund der Kobalt- und Nickelgehalte gezogenen Rückschlüsse werden durch das geologische und mineralogisch-petrographische Studium als wahrscheinlich bestätigt.

Zum Vergleich führen wir in Tab. 15 Analysen eines sedimentär-epimetamorphen Pyrits aus der Region Železné hory (Chvaletice), ferner des Pyrits aus den Graphitschiefern Velké Tresné und dann auch Analysen hydrothermalen Pyrite aus verschiedenen Lagerstätten der Böhmisches Masse an. Die niedrigen Co und Ni Gehalte der Pyrite von Chvaletice und das mäßige Übergewicht des Kobalts, sowohl wie auch die ziemliche Konstanz beider Elemente zeugen von einer niedrigen Entstehungstemperatur und annähernd gleichen genetischen Bedingungen. Der erhöhte Mangangehalt ergibt sich aus den paragenetischen Verhältnissen der Lagerstätte (Mn-Erze). Molybden wurde in einer einzigen Probe festgestellt, ungefähr 0,001 %, Vanad in 4 Proben (Spuren bis tausendstel % und Titan meist in hundertstel %).

Die aus den Graphitschiefern von Velké Tresné abgetrennten Pyrite zeigen in beiden Analysen (An. Nr. 6, 7) annähernd die gleichen Gehalte an Co und Ni, wobei Ni vorherrschend ist. Es handelt sich um sedimentär epimetamorphe Pyrite. Die Analysen Nr. 8 und 12 repräsentieren hydrothermale Pyrite, deren Chemismus demjenigen der Štiavnicaer Pyrite analog ist. Die Bildungsweise des Pyrits aus Zlaté Hory (An. Nr. 13) konnte nicht ganz mit Sicherheit festgestellt werden, doch handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen metamorphosierten, während der sedimentären Phase submariner Exhalationsprozesse entstandenen Pyrit.

Zum Vergleichsstudium führen wir endlich auch einige Pyritvorkommen aus fremden Vorkommen an (Tab. 16). Analysen aus der spanischen Lagerstätte Rio Tinto finden wir bei Fr. Hegemann (1943). Er führt für Kobalt einen Konzentrationsbereich von 0,03—0,075%, für Nickel von 0—0,001% an. Unsere Analyse (An. Nr. 1) bestätigt diese Angaben. Die Lagerstätte Rio Tinto reiht Hegemann unter die möglich sedimentären. Der Pyrit aus Halsbrücke bei Freiberg

Tabelle 14. Pyrit-Analysen aus den Skarn-Lagerstätten

Nr. d. Anal.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Vyhne	0,055	Sp.	55 : 1	Spuren	0	<0,002	<0,002
2	Kokava n/Rim.	0,153	0,23	1 : 1,5	0,040	0	Spuren	0,025

Tabelle 15. Pyrit-Analysen aus der Region der Böhmisches Masse

Nr. d. Anal.	Fundort	% Co	% Ni	Co : Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Chvaletice	0,037	0,0191	1,9 : 1	~0,3	0	<0,002	0,0083
2	Chvaletice	0,0170	0,0257	1 : 1,5	0	<0,002	<0,002	<0,002
3	Chvaletice	0,0351	0,0051	7 : 1	0,084	0	0	0,041
4	Chvaletice	0,023	0,020	1,1 : 1	0,041	0	Spuren	0,0182
5	Chvaletice	0,020	0,026	1 : 1,3	0,088	0	0,0032	0,0389
6	Veľké Tresné	0,0354	0,047	1 : 1,2	0,0355	0	0,0091	~0,7
7	Veľké Tresné	0,0123	0,056	1 : 4,5	0,0076	0	<0,002	<0,002
8	Příbram	Sp.	0	—	0	0	0	Spuren
9	Kutná Hora	0	0	—	0,076	0	Spuren	Spuren
10	Stříbro	Sp.	0,024	1 : 24	Spuren	0	0	Spuren
11	Jílové	Sp.	Sp.	—	0,032	0	0	Spuren
12	Dolné Bory	Sp.	0	—	<0,002	0	Spuren	Spuren
13	Zlaté Hory	0,074	Sp.	74 : 1	Spuren	0	Spuren	0,0641

(An. Nr. 2) stammt aus einer hydrothermalen Lagerstätte, der Pyrit aus Elbinge-
rode, Grube Einheit (An. Nr. 3) gehört wahrscheinlich zum Typus der submarinen
Exhalationslagerstätten, ähnlich wie die Lagerstätte Smolník. Die Analyse Nr. 4
und 5 stellt den Pyrit aus der Skarnlagerstätte Ocna de Fier, Rumänien, dar. Der
Pyrit aus der Lagerstätte Baita, Rumänien (An. Nr. 6), gehört dem hydrother-
malen Typus an. Die Analyse des Pyrits aus der Lagerstätte Outokumpu, Finn-
land (An. Nr. 7), weist auf eine hochtemperierte Lagerstätte hin. Hege-
mann's Analysen aus dieser Lagerstätte zeigen höhere Co Werte (um 1,0 %).
Bemerkenswert ist, daß nach Hegemann die Porphroblasten des Pyrits hö-
here Co Gehalte aufweisen, als die pyritische Grundmasse. Unsere Analyse aus der
Lagerstätte Outokumpu entstammt einem dichten Pyrit. Die Pyrite aus den La-
gerstätten Kalanguj, Degtjarské und Sibaj, UdSSR (An. Nr. 8, 9, 10), sind niedrig-
temperiert, wahrscheinlich hydrothermalen Ursprungs. Die Pyritprobe aus dem
Madaner Erzrevier, Šarenka, Bulgarien (An. Nr. 11), stammt aus einer hydro-
thermalen, metasomatischen, polymetalischen Lagerstätte. Es erübrigt sich noch

Tabelle 16. Pyritanalysen aus ausländischen Lagerstätten

Nr. d. Anal.	Fundort	% Co	% Ni	Co:Ni	% Mn	% Mo	% V	% Ti
1	Rio Tinto Spanien	0,037	0	37:1	<0,002	0	<0,002	<0,002
2	Halsbrücke bei Freiberg DDR	<0,007	0,0063	1:1,3	0,0053	0	<0,002	<0,002
3	Elbingerode, Grube Einheit Harz, DDR	<0,007	0	—	<0,002	0,0068	<0,002	<0,002
4	Ocna de Fier Rumänien	0,0086	0	8,6:1	<0,002	0	Spuren	Spuren
5	Ocna de Fier Rumänien	0,076	0	76:1	0,051	0	Spuren	Spuren
6	Baita Rumänien	<0,007	0,0145	~1:3	0,002	0	Spuren	0,22
7	Outokumpu Finnland	0,656	0,089	7,5:1	0,002	Spuren	0	0,0028
8	Kalanguj, UdSSR Lagerst.	Spuren	Spuren	—	<0,002	Spuren	<0,002	Spuren
9	Degtjarske, UdSSR	<0,007	<0,002	—	0,0124	0,0025	Spuren	<0,002
10	Lagerst. Sibaj, UdSSR	Spuren	0	—	0	0	Spuren	Spuren
11	Šarenka, Bulgarien	<0,007	Spuren	—	0,010	0	Spuren	Spuren
12	Rudki, Polen	Spuren	Spuren	—	0,0045	0	0	Spuren
13	Rudki, Polen	Spuren	0,0091	1:9,1	0,10	0	Spuren	Spuren

die niedrigtemperierte, hydrothermale Lagerstätte Rudki in Polen zu nennen, der die Proben für die Anal. Nr. 12 und 13 entstammen und die kolloiden, bis gelartigen Pyrit führt.

Schlusfolgerungen

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß man auf Grund der Kobalt- und Nickelgehalte Pyrite verschiedener Genese annähernd unterscheiden kann und die Pyrite sedimentärer Entstehung näher eingeteilt werden können, aber nur dann, wenn in ein- und derselben Lagerstätte nicht Pyrite einiger genetischer Typen vorkommen, sodaß die primäre Genese durch hydrothermale, oder andere nach-

träglische Vererzungsvorgänge überprägt wäre. Weiter wurde wieder bestätigt, daß die Kobalt und Nickelgehalte im Pyrit den Grad der Metamorphose, also relativ die annähernden Bildungsbedingungen der Lagerstätte angeben. Praktisch entstanden die Minerale in jeder Lagerstätte unter eigenen, von den anderen abweichenden Bedingungen, d. i. unter mehr oder weniger veränderten Druck- und Temperaturverhältnissen und bei Veränderungen des Mediums, resp. des Nebengesteins, wobei es unbedingt auch zu Veränderungen des Mikrochemismus kommen mußte. Darum können wir in keinem einzigen genetischen Pyrit-Typus absolut gleiche Gehalte an Kobalt und Nickel, sowohl wie auch an anderen Elementen erwarten. Man beachte, daß natürlich bei der Kristallisation und Rekristallisation des Pyrits in den Lagerstätten alle Veränderungen im Kobalt- und Nickelgehalt nur im Rahmen der Gesetzmäßigkeiten der Isomorphie und Kristallchemie geschehen konnten. Ferner wurde bestätigt, daß Mangan in Form heterogener Beimengungen den Pyrit begleitet. Im Magnetkies tritt Mangan im allgemeinen in höheren, oft 0,1 % übersteigenden Konzentrationen auf. Die auf Molybden durchgeführten Analysen zeigten, daß dieses Element auf den Lagerstätten kein selbstständiges Mineral bildet und im Pyrit, sowie auch im Magnetkies meist in tausendstel %, selten in hundertstel % anwesend ist. Wir stellen fest, daß das Molybden die Pyrite sedimentärer Entstehung in relativ höheren Konzentrationen begleitet. Vanad fanden wir im Pyrit teilweise in Form heterogener Beimengungen, wahrscheinlich isomorph nur in tausendstel, höchstens einigen hundertstel %. Im Magnetkies wurden allgemein höhere Gehalte dieses Spuren-Elementes, vereinzelt bis zu 0,1%, festgestellt. Titan ist im Pyrit zumeist in Form heterogener Beimengungen anwesend und wahrscheinlich isomorph tritt es nur in hundertstel und tausendstel % auf. Nur in einigen, meist höher temperierten Pyriten wurde es in größeren, 0,1 % übersteigenden Mengen festgestellt. Bei Mangan und Vanad wurden keine -Anreicherungsneigungen in den einzelnen genetischen Typen beobachtet, wie bei Molybden und vielleicht auch bei Titan. Die Frage der Beziehung des Pyrit- und Pyrrhotin-Gitters zu den Elementen Mn, Mo, V und Ti wurde nicht näher untersucht. Beim Molybden und vielleicht auch beim Titan und Vanad könnten isomorphe Beziehungen im Pyrit- und vielleicht auch im Magnetkiesgitter in Betracht gezogen werden.

Die vorliegende Arbeit ist als vorläufiger Bericht zu betrachten, da die Untersuchung weiter fortgesetzt wird. Unsere Ergebnisse zeigten, daß die Co und Ni Gehalte in den Pyriten die Geschichte ihrer Entstehung widerspiegeln und also darauf hinweisen, in welchem Medium und unter was für Bedingungen sie sich bildeten. Im allgemeinen wurden die durch H e g e m a n n ausgesprochenen Ansichten und Gesetzmäßigkeiten bestätigt, die im Wesen richtig sind, aber zahlreiche Ausnahmen haben.

Abschließend betrachte ich es als angenehme Pflicht allen denjenigen zu danken, die zu der vorgelegten Arbeit mit ihrer Hilfe beitrugen, hauptsächlich Prof. B. Cambel für seinen wertvollen Rat, sowohl wie auch J. Chudý, H. Komorová und H. Bakalárová für die technische Hilfe und einige Laboratoriumsarbeiten.

Übersetzt von V. D l a b a č o v á.

SCHRIFTTUM

- Auger P. E., 1941: Zoning and district variations of the minor elements in pyrites of Canadian gold deposits. *Econom. Geol.* 36, 401—423, Lancaster. — Bjarlykke H., Jarp S., 1950: The content of cobalt in some Norwegian sulfide deposits. *Norsk Geol. Tids.* 28, 151—156 (in M. Fleischer, 1955: *Econom. Geol.*, Fiftieth Anniv. vol. 1905—1955, part II, 970—1024, Lancaster). — Cambel B., Kupčo G., 1953: Geochemické, genetické a geologické pomery malokarpatských rudných ložísk. *Geol. sbor.* 3, 135—192, Bratislava. — Cambel B., Böhm M., 1955: Cajlanské antimonové a pyritové ložiská a chemizmus malokarpatských rúd. *Geotechn.* 8, 1—54, Bratislava. — Cambel B., 1959: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochémia ich rúd. *Acta Geol. et Geogr. Univ. Com. Geologica* 3, 1—338, Bratislava. — Carstens C. W., 1942: Über den Co—Ni—Gehalt norwegischer Schwefelkiesvorkommen. *Kgl. Norske Videnskabs. Selskabs. Forh.* 15, 165—168, Trondheim. — Fleischer M., 1955: Minor elements in some sulfide minerals. *Econom. Geol.*, Fiftieth Anniv. of vol. 1905—1955, part II, 970—1024, Lancaster. — Fryklund V. C., Harner R. S., 1955: Comment on minor elements in pyrrhotite. *Econom. Geol.* 50, 339—344, Lancaster. — Gavelin S., Gabrielson O., 1957: Spectrochemical investigation of sulfide minerals from ores of Skellefte district. The significance of minor constituents for certain practical and theoretical problems of economic geology. *Sver. Geol. Undersökning, Ser. C*, 491, Årsbok 41, 10, 1—45, Stockholm. — Hawley J. E., 1952: Spectrographic studies of pyrite in some Eastern Canadian gold mines. *Econom. Geol.* 47, 260—304, Lancaster. — Hegemann F., 1943: Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. Ein Beitrag zur Entstehung der Kieserzlagertstätten. *Zeitschr. für angew. Min.* 4, 122—239, Berlin. — Ilavský J., 1956: Geológia a genéza pyritového ložiska Smolník. *Geol. práce, Zprávy* 8, 141—145, Bratislava. — Ilavský J., Mrozek J., 1960: Gotlandské (?) dolomity a ich vzťahy k pyritovému zrudneniu v Smolníku. *Geol. práce, Zprávy* 20, 51—56, Bratislava. — Jarkovský J., Kupčo G., 1956: Príspevok ku geochemii stopových prvkov, najmä vanádu. *Geol. práce, Zprávy* 7, 101—108, Bratislava. — Michalek Z., 1958: Molybdenum in iron sulphide minerals. *Bull. de l'Acad. polon. des sciences, Série des sci. chim., géol. et géogr.* 6, 12, 777—783, Warszawa. — Michalek Z., 1960: Nickel and cobalt in pyrites and marcasites. *Bull. de l'Acad. polon. des sciences, Série des sci. géol. et géogr.* 8, 1, 1—5, Warszawa. — Misař Z., Pokorný J., 1960: Geologický a mineralogicko-geochemický výzkum magmatických ložisek u Starého Ranska. *Geol. průzkum* 12, 358—362, Praha. — Rost F., 1940: Spektralanalytische Untersuchungen an sulfidischen Erzlagertstätten des ostbayerischen Grenzgebirges. Ein Beitrag zur Geochemie von Nickel und Kobalt. *Zeitschr. für angew. Min.* 2, 1—27, Berlin. — Takenaka S., 1954: Studies on the pyrrhotite deposits in Japan 3. Minor components in pyrrhotite, Japanese Assoc. Mineralogists, Petrologists, *Econom. Geologists, Journ.* 38, 218—222 (in M. Fleischer, 1955: *Econom. Geol.*, Fiftieth Anniv. vol. 1905—1955, part II, 970—1024, Lancaster). — Talluri A., 1951: Dosatura spettrografica dell'arsenico in pirite italiane. *Soc. Toscana Sci. nat. Atti, Mem.* 58, 3—19 (in M. Fleischer, 1955: *Econom. Geol.*, Fiftieth Anniv. vol. 1905—1955, part II, 970—1024, Lancaster). — Zoubek V., Gorek G., 1951: Zpráva o výsledcích geologického výzkumu kyzových ložísk u Helfy. *Archiv Geofondy č.* 3497, Bratislava.

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Cambel.