

Potosiit¹⁾ - ein neues Mineral der Kyindrit-Franckeit-Gruppe²⁾

Von M. WOLF und H.-J. HUNGER, Freiberg,
und K. BEWILOGUA, Karl-Marx-Stadt

1. Einleitung und Problemstellung

Lange Zeit, und zwar seit der ersten mineralogisch-paragenetischen Bearbeitung durch STELZNER (1897) /14/ bis zur Entdeckung analoger Mineralisationen im Fernen Osten der Sowjetunion, galten die polymetallischen Lagerstätten der bolivianischen Ostkordillere bzw. des zentralbolivianischen Berglandes wegen ihrer außergewöhnlichen Mineralparagenesen, ihrer Vielzahl von Mineralen, darunter zum Teil sehr seltener Spezies, als einmalig /1/. Die Ergebnisse neuerer lagerstättengeologischer und mineralogisch-paragenetischer Untersuchungen, wie sie u. a. WOLF /16a/, /16b/, /17/, /18/ und /19/ publizierte, zeigen, daß der Bildungsmechanismus derartig komplizierter Mineralvergesellschaftungen aus der Oberlagerung von Orogenese und tektono-magmatischer Aktivierung in dieser Zone und den dadurch ausgelösten hypo- und hydrothermalen Prozessen erklärt werden muß. Eine wichtige Rolle dabei spielten Reaktionen hypo- und hydrothermalen Lösungen mit präexistenten Sulfiderzen, in deren Ergebnis - neben Ausscheidungsparagenesen mit dem üblichen einfachen Mineralbestand - verschiedenartige Reaktionsparagenesen komplizierterer Zusammensetzung, unter anderem mit zahlreichen Komplexsulfiden, gebildet worden sind /16, 17, 20/.

Die eingehende mineralogische und elektronenstrahl-mikroanalytische Untersuchung derartiger Komplexsulfide veranlaßte WOLF und KOCHLER bereits 1973 /19/ zu der Schlußfolgerung, daß die Gruppen der Bleispießglanze nur zum Teil bekannt sind, von STRUNZ /15/ dafür nur idealisierte chemische Zusammensetzungen angegeben werden und ihr tatsächlicher Chemismus komplizierter ist. Da der weiteren Verfolgung dieser Problematik zunächst methodisch und apparativ Grenzen gesetzt waren, mußten diese durch systematische Forschungen zur Erschließung neuer Verfahren u. a. für die Bestimmung des Gitterbaues an mikroskopisch-feinen Mineralphasen

1) Potosiit wurde im Oktober 1980 durch die Nomenklaturkommission der Internationalen Mineralogischen Assoziation (IMA) als neues Mineral bestätigt.

2) Veröffentlichung über eine interdisziplinäre Forschungsarbeit, registriert als Veröffentlichung der Bergakademie Freiberg, Sektion Geowissenschaften, Nr. 1228

Überwunden werden. Mit der Schaffung eines entsprechenden Methoden-Komplexes wurde die Bearbeitung ausgewählter Proben mit interessanten Erzeugnissen, insbesondere Komplexsulfiden, fortgesetzt und eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse erzielt. Davon verdient das Auffinden eines neuen Minerals, das in die Gruppe der Sulfostannate zu stellen ist, besondere Beachtung. Unter Bezug auf den Lagerstättendistrikt, in dem der Fundort dieses Minerals (Mina Andacaba) liegt, und in Würdigung der Bedeutung seiner Hauptstadt, Potosi, wurde dafür der Name "Potosiit" vorgeschlagen.

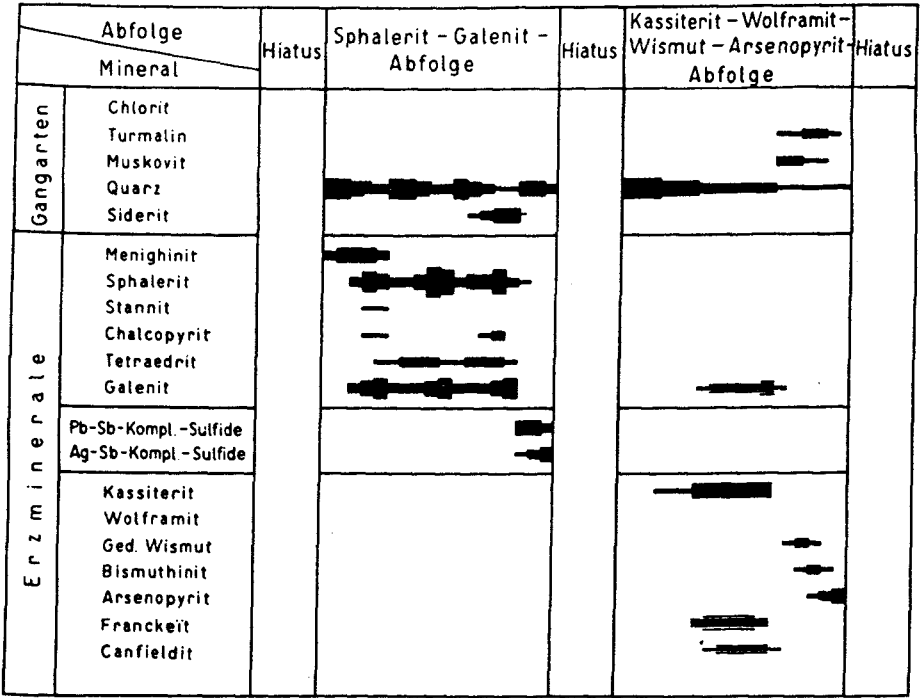
Im folgenden soll dieses Mineral hinsichtlich seiner paragenetischen Stellung /12/, seiner mineralogischen Erscheinung und Eigenschaften /11/, seiner chemischen und kristallographischen Beschaffenheit sowie seiner mineralgeologisch-klassifikatorischen Stellung charakterisiert werden.

2. Das mineralogisch-paragenetische Auftreten von Potosiit

Potosiit ist hinsichtlich seiner mineralogischen Erscheinung und paragenetischen Stellung ein dem Franckeit ähnliches Mineral (s. Bild 1). Bei ersten mineralogisch-paragenetischen Bearbeitungen /16, 17/ wurde es deshalb zunächst auch als solcher angesprochen. Es tritt in Form von 2 bis 5 mm dicken Absätzen auf Grenzflächen lagig-texturierter Sulfiderze (Sphalerit-Galenit-Semseyit und/oder Bournonit), sowie als Ausfüllung von Spältchen längs der Spaltbarkeiten dieser Sulfide auf. Unter dem Mikroskop weisen die Ausfüllungen einen merklichen zonalen Aufbau auf: über der "Basis" bzw. der zuerst bedampften Spaltenwand, die stellenweise von mikrokristallinem bis dichtkörnigem Quarz eingenommen wird, wuchern Büschel feinnadeligen bis lanzettförmigen Potosiits; diese Büschel beeinträchtigen sich gegenseitig, zwingen sich zur Ablenkung und verwachsen dann aber doch zu einem unentwirrbaren Filz, über dem schließlich die lanzettförmigen Endigungen zahlreicher Potosiit-Individuen heraus- und teilweise bis weit in den darüber folgenden Galenit hineinragen (s. Bilder 2a und 2b). Die Zwischenräume zwischen den Potosiit-Individuen werden von dichtem bzw. amorphem Quarz ausgefüllt, in dem außerdem Kassiterit auftritt. Dieser bildet (meist längs des verdrängten Galenits) 5 bis 10 μ m große, zum Teil konzentrisch-schalige Kügelchen, die perlschnurartig hintereinander gereiht oder zu größeren, traubenförmigen Aggregaten agglomeriert sind.

Charakteristisch für den Potosiit ist, daß die Individuen, die 5 bis 10 μ m breit und etwa 15- bis 20mal so lang sind, ein- oder mehrfach gebogen, sichel- oder fiederförmig gestaltet und nicht selten zu eisblumenartigen Gebilden verwachsen sind. Das Wachstum der Potosiit-Individuen und -Massen erfolgte teils auf Kosten von Galenit, mit dem entsprechende Reaktionsgefüge bestehen. Diesen hinzuzurechnen ist auch das

Auftreten noch anderer Komplexsulfide im Kontakt zu Galenit. Teilweise bilden sie aber auch Kristallrasen, auf denen Galenit aufgewachsen erscheint.



Erläuterungen:

Bildung		Relative Häufigkeit
direkt	reaktiv	
		sehr häufig vorhanden (dominierend)
		häufig
		verbreitet
		vereinzelt
		sehr selten

(nur in d Mikroparagenese)

Bild 1. Ausschnitt aus dem Paragenese- und Abfolgeschema der Lagerstätte Andacaba
 Beispiel für Reaktionen hypothermaler Sn-(W-)Bi-As-Lösungen mit präexisten-
 ten Sphalerit-Galenit-Erzen

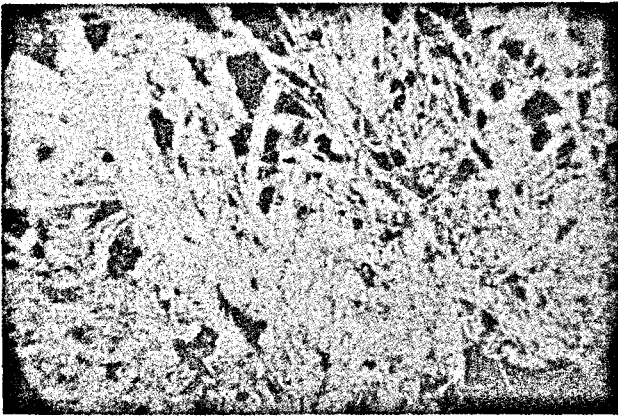


Bild 2a. Verschiedene
Komplexsulfide in
inniger Verwachsung
mit Galenit sowie
Quarz und Kassiterit
(Mikroaufnahme)

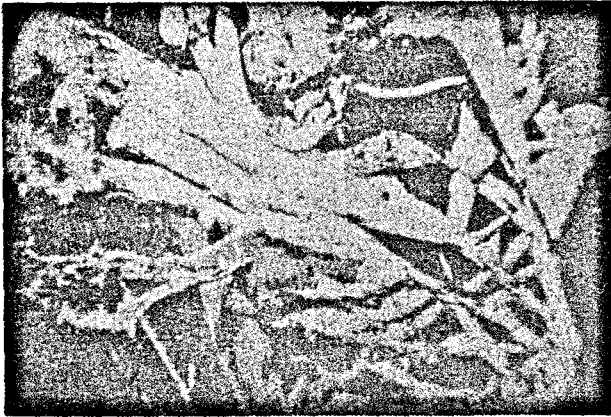


Bild 2b. Verschiedene
Komplexsulfide in
inniger Verwachsung
mit Galenit sowie
Quarz und Kassiterit
(Mikroaufnahme)

3. Mineralogisch-optische Charakterisierung des Potosiits

In den untersuchten Präparaten wiesen die Potosiit-Individuen je nach Schnittlage Abmessungen von durchschnittlich 5 bis 10 μm in a und b sowie von 60 bis 200 μm in c auf. Ihr gemeinschaftliches Auftreten und die sich dabei ergebenden Verwachsungsformen wurden bereits genannt. Merklich schnittlagenabhängig sind auch die optischen Eigenschaften; in Schnitten $\perp c$ erscheint die Reflexionsfarbe "weißer" als in Schnitten $\parallel c$, bei denen der Gesamteindruck mehr gelblich ist. Dieser subjektive Eindruck wird qualitativ und quantitativ bestätigt durch das im ersten Fall um etwa 1 % bzw. 1,2 % stärkere Reflexionsvermögen bei $\lambda = 551,0 \text{ nm}$ (= grün) bzw. $\lambda = 486,1 \text{ nm}$ (= blau), woraus schließlich

auch im "weißen" Licht ein um etwa 0,5 % stärkeres Reflexionsvermögen resultiert.

Die entsprechenden Messungen wurden mit dem großen Auflicht-Kameramikroskop "Neophot" des VEB Carl Zeiss, Jena, und angebauter "Amplival pol." Photometerausüstung der gleichen Firma durchgeführt. Gearbeitet wurde im "weißen" Licht sowie in Licht diskreter Wellenlänge unter Einfügung der Metallinterferenzfilter C = 656,3 nm, D = 589,3 nm, E = 551,0 nm ur E = 486,1 nm. Vergleichssubstanz bildete ein Si-Standardpräparat, das hinsichtlich seines Reflexionsvermögens mit $R_C = 39,3 \%$, $R_D = 40,8 \%$, $R_E = 41,8 \%$, $R_F = 46,0 \%$ und $R_{\text{weiß}} = 41,7 \%$ definiert ist. Die Messungen erfolgten nach statistischem Prinzip, die Berechnung der gesuchten Reflexionswerte nach den Beziehungen (1) und (2).¹⁾

1) Die Berechnung der gesuchten Reflexionswerte erfolgt nach der bekannten Beziehung:

$$R_x = \frac{I_x}{I_{st}} \cdot R_{st} \quad (1)$$

wobei für die Bestimmung von I_x (bzw. auch I_{st}) die spezielle Beziehung

$$I_x = k_G \cdot \frac{i_1 I_i \cdot k_{pi}}{n} \quad (2)$$

gilt.

Darin bedeuten:

- R_x gesuchter Reflexionswert des untersuchten Minerals
- R_{st} Reflexionswert des Standards
- I_{st} mittlere am Meßverstärker gemessene Intensität der Reflexion des Standards
- I_x mittlere am Meßverstärker gemessene Intensität der Reflexion des untersuchten Minerals
- I_i am Meßverstärker gemessener Intensitäts-Einzelwert der Reflexion des untersuchten Minerals
(Alle Reflexions- bzw. Intensitätswerte von Probe und Standard selbstverständlich stets bei dem gleichen definierten Licht)
- k_G Korrekturfaktor zur Eliminierung von Inhomogenitäten des Strahlenganges
- k_{pi} Korrekturfaktor zur Eliminierung von Inhomogenitäten der Anschliff-Politur
- i 1...n = Index der zu einer Meßreihe gehörenden Einzelmessungen
- n Anzahl der zu einer Meßreihe gehörenden Einzelmessungen

Besondere Sorgfalt wurde zur Eliminierung von Einflüssen, wie sie geringe Politur-Unterschiede sowie Inhomogenitäten des Strahlenganges der verwendeten Gerätekombination bewirken, aufgewendet. Speziell zu diesem Zweck wurden die Korrekturfaktoren k_G und k_{pi} eingeführt.

k_G wird dazu als Verhältnis von $I_{st \text{ max.}}$ zu $I_{st \text{ min.}}$ aus einem statistisch gesicherten Kollektiv entsprechender Meßdaten bestimmt.

k_{pi} ist für jeden Meßpunkt einzeln zu berechnen, wobei als Bezugsbasis (= 1.0000) jeweils der beste Reflexionswert (meist Durchschnitt von etwa 3 Meßpunkten) einer Meßserie dient.

$k_G = 1,006$ bis $1,010$;

$k_{pi} = 0,98$ bis $1,06$

Die Messungen wurden in mehreren Serien durchgeführt, mit denen jeweils ein bestimmter Probenbereich mit meßbaren Potosiit-Individuen unterschiedlicher Schnittlage erfaßt wurde. Die im Ergebnis aller Meßserien bestimmten durchschnittlichen Reflexionswerte sowie die mittleren Abweichungen S_n bzw. S_{n-1} der Reflexionswerte einer Einzelserie davon sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Angegeben sind darüber hinaus auch die mittleren Abweichungen $S_{i(n-1)}$ der Einzelmessungen vom Mittelwert einer Meßserie, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich diese Abweichungen im wesentlichen aus den unterschiedlichen Reflexionsvermögen bei veränderten Schnittlagen ergeben. Neben ihrer tabellarischen Wiedergabe (Tabelle 1) sind die Ergebnisse diagrammatisch als Reflexionsvermögen R_x in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des Lichtes dargestellt (Bild 3).

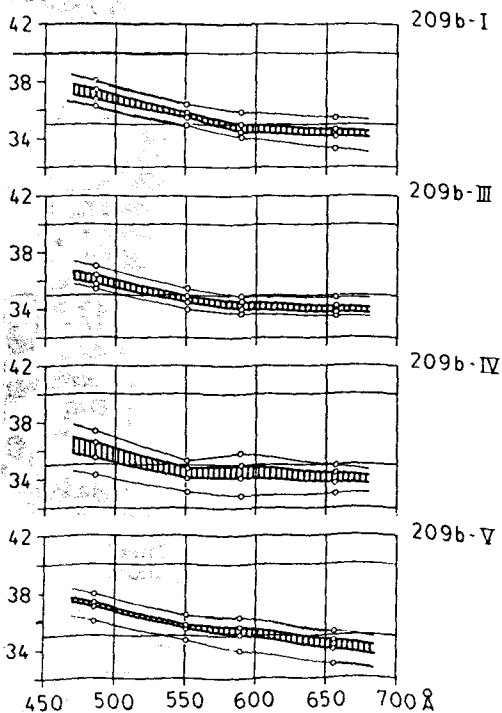


Bild 3. Reflexionsvermögen R_x des Potosiits in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ_x des Lichtes

(1 Å = 0,1 nm)

Tabelle 1. Reflexionsvermögen R_x des Potosits in Abhängigkeit von diskreten Wellenlängen λ_x des Lichtes

	Dimen- sion	$\lambda_C = 656,3 \text{ nm}$		$\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$		$\lambda_E = 551,0 \text{ nm}$		$\lambda_F = 486,1 \text{ nm}$		$\lambda = \text{weiß}$	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
$R_{\bar{x}}$	%	33,94	34,54	34,42	35,09	34,88	35,35	36,22	36,94	35,93	36,28
mittlere Abwei- chung $S_n = \pm$ von R_x einer MeBreihe	%	0,17	0,19	0,42	0,38	0,61	0,48	0,64	0,47	0,25	0,28
mittlere Abwei- chung $S_{n-1} = \pm$ von R_x einer MeBreihe	%	0,20	0,22	0,48	0,44	0,71	0,55	0,74	0,54	0,29	0,32
mittlere Abwei- chung $S_{i(n-1)}$ der Einzelbestim- mungen einer MeBreihe	%	0,71	0,61	0,76	0,65	0,68	0,55	0,72	0,61	n.b.	n.b.

4. Chemisch-elektronenstrahl-mikroanalytische Charakterisierung des Potosiits

Für die qualitative und quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials wurde die Elektronenstrahl-Mikroanalyse eingesetzt, wofür ein Gerät des Typs JEOL JXA 3 A zur Verfügung stand. Die qualitativen und quantitativen Elementanalysen erfolgten mittels wellenlängendispersivem Spektrometer bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Dabei erbrachten alle qualitativen Analysen die gleichen Elemente: Pb, S, Sn, Sb, Fe und mitunter geringe Mengen an Ag ($\approx 0,2\%$). Die Konzentrationen dieser Elemente wurden in 21 unabhängigen Analysen bestimmt, die zu 7 Gruppen zusammengefaßt wurden. Die Meßzeit je Element betrug 20 s. Als Standards für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse wurden die Reinelemente Sb, Sn, Fe und Ag sowie Galenit (PbS) verwendet. Galenit wurde vorher sorgfältig elektronenstrahl-mikroanalytisch auf Reinheit und Homogenität geprüft. Die Korrektur der Meßdaten erfolgte nach einem Korrekturprogramm von HUNGER et. al. /5/. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2. Ergebnisse der quantitativen Elektronenstrahl-Mikroanalyse von Potosiit (in Masse-%)

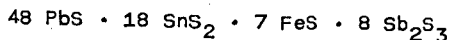
	Pb	S	Sb	Sn	Fe	Ag	
	56,96	20,51	10,36	11,58	2,15	0,15	101,70
	55,66	19,28	12,10	12,97	2,59	0,09	103,51
	55,10	20,34	10,36	11,20	2,15	0,21	99,65
	57,10	18,79	9,91	10,52	2,25	0,29	98,87
	54,14	19,57	10,18	11,70	2,41	0,34	98,33
	54,21	20,17	10,70	11,36	2,39	0,33	99,16
	53,41	19,97	10,44	11,63	2,31	0,09	97,85
:	55,23	19,80	10,58	11,57	2,32	0,21	99,71
S _(n-1)	0,81	0,29	0,28	0,29	0,07	0,04	

Aus dem Durchschnitt der in dieser Tabelle aufgeführten Analysen wurden folgende Atomkonzentrationen berechnet:

Pb	S	Sb	Sn	Fe	Ag
24,01	55,63	7,83	8,78	3,74	0,16

Da der Silbergehalt stets sehr gering ist und 0,2 Atom-% nicht überschreitet, wurde er - soweit vorhanden - dem Pb zugeschlagen. Diese Verfahrensweise ist gerechtfertigt, da bekanntlich Silber in Bleimineralen Blei ersetzt. Unter der Annahme, daß Pb und Fe je zwei, Sb drei und Sn

Je vier positive Valenzen besitzen, Schwefel jedoch zwei negative, wurde folgende Summenformel für den Potosiit aufgestellt:



Diese Summenformel weicht von den gemessenen Schwefel-Konzentrationen um 2 Atom-% nach oben ab, worauf im folgenden noch näher eingegangen wird. Generell zeigen die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, daß Potosiit in Beziehung zu Kylinderit, Incait und Franckeit /4, 6, 7, 8, 9 und 10/ steht und mit einem Verhältnis von $\text{Pb} : \text{Sn} : \text{Sb} = 58,5 : 22 : 19,5$ das bleireichste Glied unter diesen Mineralen darstellt.

5. Kristallographische Charakterisierung des Potosiits

Auf Grund der Kleinheit der Einkristallindividuen und der komplizierten Verwachsungen war es schwierig, einkristalline Präparate zu gewinnen, die sich für Röntgen-Einkristallbeugungsuntersuchungen geeignet hätten. Unter diesen Umständen erwies sich die Elektronenbeugung als geeignete Methode zur Untersuchung der Kristallstruktur. Einkristall-Elektronenbeugungsdiagramme besitzen den Vorteil, ein direktes Abbild des reziproken Gitters zu sein. Darüber hinaus kann man leicht die zu den Reflexen gehörenden d -Werte berechnen und die Reflexe indizieren. Dank der Spaltbarkeit des Potosiits konnten einkristalline Schüppchen präpariert werden, an denen sich gut Elektronenbeugungsuntersuchungen durchführen ließen. Diese erfolgten an einem Gerät des Typs JEM 100 CX mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Dabei wurde durch eine verfeinerte Aufnahme- und Auswertetechnik erreicht, daß der Fehler der Gitterkonstantenbestimmung maximal 0,5 % beträgt. Diese Genauigkeit konnte durch ebenfalls angefertigte Röntgen-Diffraktometeraufnahmen bestätigt werden. Ein typisches, durch Elektronenbeugung erhaltenes Einkristalldiagramm zeigt Bild 4. Charakteristisch für die Elektronenbeugungsaufnahmen des Potosiits ist die große Zahl der Reflexe, die im Beugungsdiagramm (Bild 4) über 300 beträgt.

Deutlich ist eine orthogonale quadratische Masche zu erkennen. Darüber hinaus enthält das Beugungsbild noch eine hexagonale Masche. Weiterhin weist die Aufnahme eine Anzahl von Reflexen auf, die dem komplizierten Gesamtgitter angehören.

Ein Ausschnitt aus der hkb -Ebene des reziproken Gitters, die von der 100- und 010-Richtung aufgespannt wird und die quadratische sowie hexagonale Masche der beiden Untergitter enthält, ist im Bild 5 dargestellt. Eine Analyse der Elektronenbeugungs- und Röntgen-Diffraktometeraufnahmen zeigt, daß der Potosiit zwei hochsymmetrische Untergitter besitzt. Diese können durch ein pseudotetragonales und ein pseudohexagonales monoklines Gitter mit einem Achsenwinkel von $\beta = 92,2^\circ$ beschrieben werden. Der Achsenwinkel β wurde aus einem Elektronenbeugungsdiagramm, das die von der

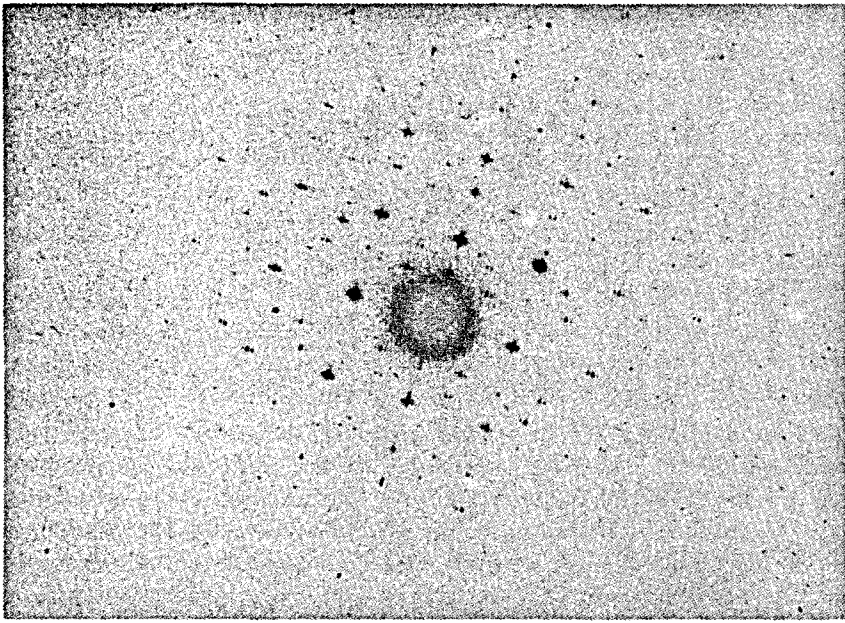


Bild 4. Elektronenbeugungsdiagramm des Potosiits

110- und 001-Richtung aufgespannten Ebene des reziproken Gitters zeigt, sowie durch Variation des Winkels β in der Gleichung für die Berechnung der d-Werte bei der Indizierung der Röntgendiffraktometeraufnahmen ermittelt. Beide Methoden führten unabhängig voneinander zu demselben Resultat.

Die Abmessungen der beiden Untergitter betragen

$a = 0,588 \text{ nm}$	$\alpha = 90,0^\circ \pm 0,2^\circ$	$a = 0,626 \text{ nm}$	$\alpha = 90,0^\circ \pm 0,2^\circ$
$b = 0,584 \text{ nm}$	$\beta = 92,2^\circ \pm 0,2^\circ$	$b = 0,370 \text{ nm}$	$\beta = 92,2^\circ \pm 0,2^\circ$
$c = 1,728 \text{ nm}$	$\gamma = 90,0^\circ \pm 0,2^\circ$	$c = 1,728 \text{ nm}$	$\gamma = 90,0^\circ \pm 0,2^\circ$

wobei für das pseudohexagonale Untergitter die orthohexagonale Aufstellung gewählt wurde. Beide Untergitter sind basisflächenzentriert und damit vom C-Typ.

Die hexagonale Masche des pseudohexagonalen Untergitters weist eine Abweichung von der idealen hexagonalen Symmetrie auf, nur zwei der drei hexagonalen Achsen sind gleich lang, und die Winkel zwischen den hexagonalen Achsen weichen vom idealen Wert ($= 120^\circ$) ab. Zerlegt man die flächenzentrierte pseudohexagonale Masche in zwei primitive Maschen, so ergeben sich für diese die auf Seite 124 folgenden Achsen und Winkel.

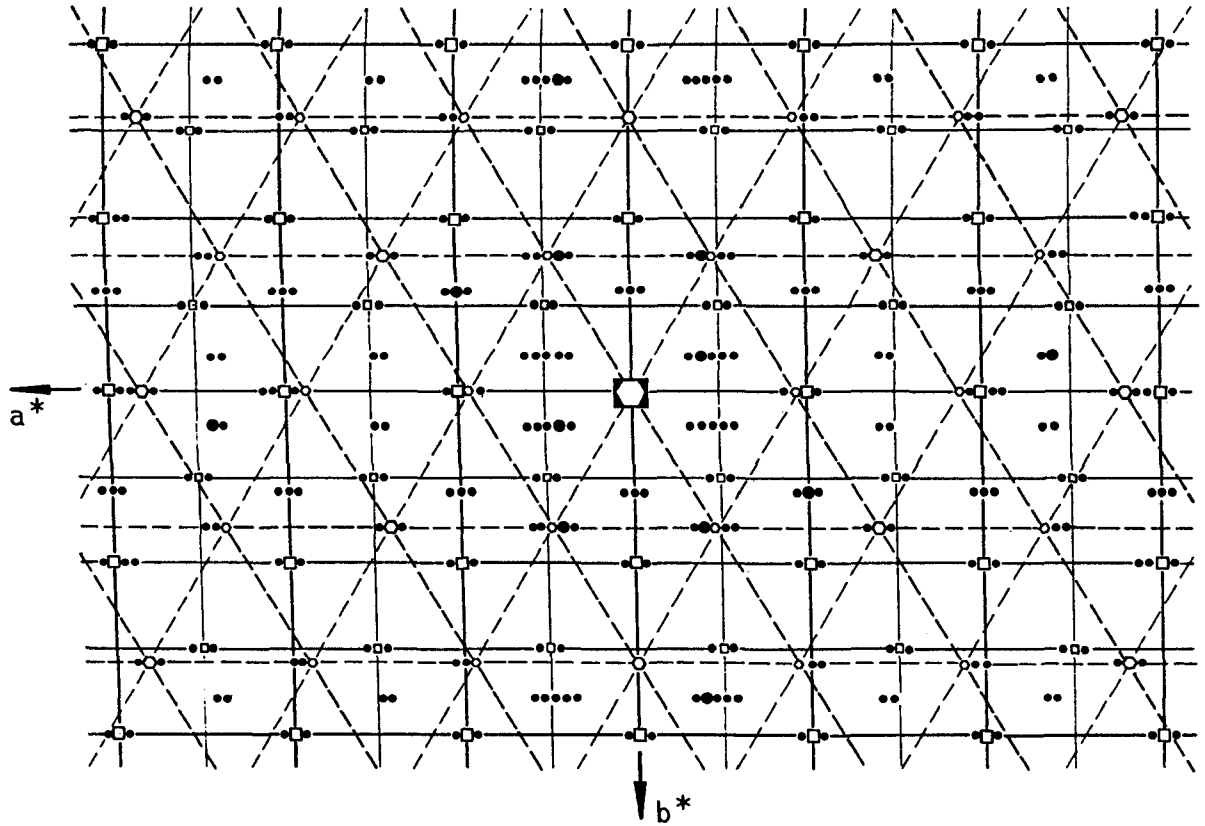


Bild 5: Ausschnitt aus der $hk0$ -Ebene des reziproken Gitters

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 0,313 \text{ nm} & (a_1, a_2) &= 120,6^\circ \pm 0,2^\circ \\
 a_2 &= 0,320 \text{ nm} & (a_2, a_3) &= 118,8^\circ \pm 0,2^\circ \\
 a_3 &= 0,320 \text{ nm} & (a_1, a_3) &= 120,6^\circ \pm 0,2^\circ \\
 b_1 &= 0,182 \text{ nm} & (b_1, b_2) &= 119,4^\circ \pm 0,2^\circ \\
 b_2 &= 0,185 \text{ nm} & (b_2, b_3) &= 119,4^\circ \pm 0,2^\circ \\
 b_3 &= 0,182 \text{ nm} & (b_1, b_3) &= 121,2^\circ \pm 0,2^\circ
 \end{aligned}$$

Die Achsen a_1 und b_1 schließen einen Winkel von $29,4^\circ$ ein. Mit den Achsen a und b des Gesamtgitters werden folgende Winkel eingeschlossen:

$$\begin{aligned}
 (a_1, a) &= 0,0^\circ \pm 0,2^\circ & (b_1, a) &= 29,4^\circ \pm 0,2^\circ \\
 (a_1, b) &= 90,0^\circ \pm 0,2^\circ & (b_1, b) &= 60,6^\circ \pm 0,2^\circ
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Symmetrie der flächenzentrierten pseudohexagonalen Masche kann man diese in zwei orthogonale flächenzentrierte Maschen mit den Abmessungen

$$\begin{aligned}
 a &= 0,626 \text{ nm} & a &= 0,208 \text{ nm} \\
 b &= 0,370 \text{ nm} & b &= 0,370 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

zerlegen. Einen Überblick über die Verhältnisse im pseudohexagonalen Untergitter gibt Bild 6.

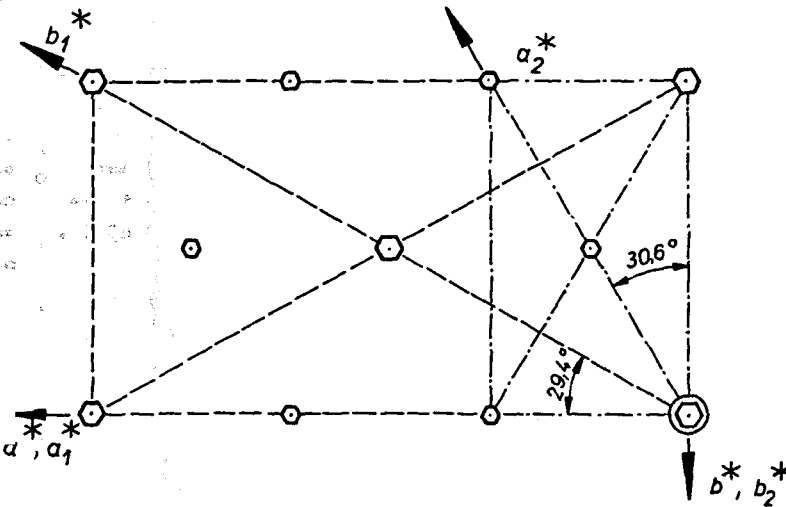


Bild 6. Ausschnitt aus der $hk0$ -Ebene des reziproken Gitters - Detail des pseudohexagonalen Untergitters

Da die Röntgenbeugungsdiagramme nur die intensivsten Linien enthalten und diese wiederum von beiden hochsymmetrischen Untergittern stammen, ist es möglich, Pulverdiagramme von Potosit als Reflexsystem eines tetragonalen und hexagonalen Untergitters zu indizieren (Tabelle 3).

Tabelle 3. Röntgendiffraktometeraufnahme
von Potosiit

d in nm	I _{rel} in %	hkl _T	hkl _H
0,576	7	003	003
0,432	30	004	004
0,345	88	005	005
0,2936	10	200	-
0,2876	100	006	006
0,2226	2	-	$\bar{2}13$
0,2188	2	205	213
0,2159	9	008	008
0,2067	10	22 $\bar{1}$, 220	214
0,2051		221	$\bar{3}02$
0,1920	8	009	009
0,1835	5	311	020
0,1818	6	$\bar{1}32$	310, 216
0,1731	5	0010	0010, 122
0,1568	5	0011	0011, $\bar{2}22$
0,1440	8	0012	0012
0,1360	4	0013	0013, 322

Reflexe, die keinem der beiden Untergitter angehören, erscheinen nur im Elektronenbeugungsdiagramm. Die Auswertung der Intensitätensymmetrie der Elektronenbeugungsdiagramme zeigte, daß Spiegelebenen und zweizählige Drehachsen fehlen. Damit gehört der Potosiit dem triklinen Kristallsystem mit den beiden möglichen Raumgruppen $P \bar{1}$ und $P 1$ an. Aus Beugungspunkten, die keinem der beiden Untergitter angehören (s. Bilder 5 und 6 konnte die Dimension der Elementarzelle mit

$$a = 18,806 \text{ nm} \quad \alpha = 90,0^\circ$$

$$b = 7,010 \text{ nm} \quad \beta = 92,2^\circ$$

$$c = 1,728 \text{ nm} \quad \gamma = 90,0^\circ$$

berechnet werden.

6. Diskussion der Ergebnisse und mineralogisch-klassifikatorische Einordnung des Potosiits

Die Ergebnisse der chemischen und kristallographischen Untersuchungen zeigen, daß der Potosiit in enger Beziehung zu den Mineralen Kylandrit, Incait und Franckeit steht. In den ausführlichen Arbeiten von MAKOVICKY /6, 7, 8/ über Kylandrit und Incait werden ähnliche pseudotetragonale

und pseudohexagonale Untergitter beschrieben, wie wir sie bei der Untersuchung des Potosiits festgestellt haben. Die bisherigen chemischen Analysen von Kylandrit, Incait (MAKOVICKY /7/, MOZGOVA et. al: /9/), Franckeit (STELZNER /14/, PRIOR /10/, MOZGOVA et. al. /9/) und Potosiit (vorliegende Arbeit) gestatten ferner die Aussage, daß sich diese Minerale durch unterschiedliche Pb-Sn-Verhältnisse bei nur leicht veränderlichem Sb- und nahezu konstantem Fe-Gehalt auszeichnen. Im Bild 7 sind im Pb-Sn-Sb-Konzentrationsdreieck die Projektionspunkte für Kylandrit, Incait, Franckeit und Potosiit eingezeichnet. Danach stellt Potosiit vorläufig das bleireichste Glied dieser Mineralgruppe dar. Der bei

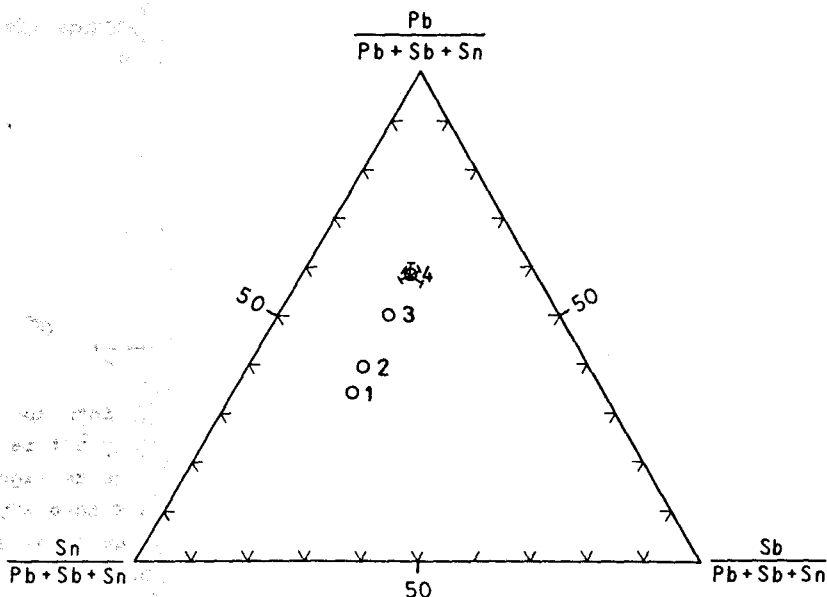


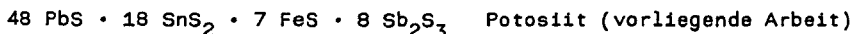
Bild 7. Dreiecksdiagramm zur Darstellung des Systems Pb-Sn-Sb (Konzentrationsangaben in Atom-Prozent!)

1 Kylandrit, 2 Incait, 3 Franckeit, 4 Potosiit

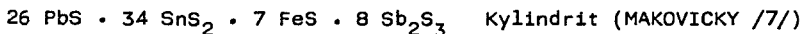
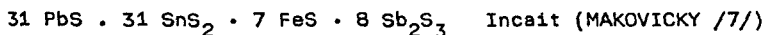
allen vier Mineralen etwa gleichgroße Gehalt von etwa 3,5 Atom-% Fe zeigt, daß das Eisen keine Verunreinigung darstellt, sondern ein fester Bestandteil der Kristallgitter dieser Mineralgruppe ist. Diese Tatsache wird unter anderem auch dadurch erhärtet, daß die von MAKOVICKY, MOZGOVA und von uns untersuchten Minerale aus verschiedenen Lagerstätten-distrikten stammen. Auch die Untersuchungen von SASHDEV et. al. /13/ am System von Sn-Sb-Pb-S ergaben, daß die Synthese von Kylandrit und Franckeit nur dann gelang, wenn den Reaktionspartnern eine entsprechende Menge Eisen zugefügt wurde! Allein Silber tritt als diadoche (?) Bei-

mengeung in wechselnden Gehalten auf (siehe MAKOVICKY /7/, MOZGOVA et. al. /9/ und ersetzt dann das Blei.

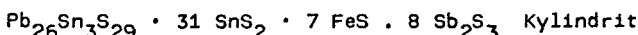
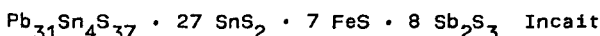
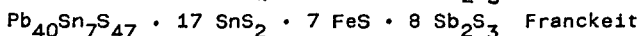
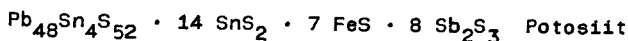
Als vereinfachte Summenformel kann für den Potosiit angegeben werden:



Analog dazu wurden aus der Literatur für Kylandrit, Incait und Franckeit folgende vereinfachte Summenformeln abgeleitet:



Bei der Aufstellung dieser Summenformeln wurde davon ausgegangen, daß das gesamte Zinn als Sn^{4+} vorliegt. Dadurch wird etwas mehr Schwefel benötigt als tatsächlich gemessen wird. Demnach muß ein geringer Teil des Zinns als Sn^{2+} vorliegen und in diesem Falle das Blei ersetzen. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt, so müssen die Summenformeln lauten:



Das Wesentliche dieser Mineralgruppe besteht in einer Veränderung des Pb-Sn-Verhältnisses. Dabei erfolgt - wie Ladungsgleichgewicht und Schwefelgehalt zeigen - eine direkte Pb^{2+} - Sn^{2+} -Substitution nur zu einem geringen Teil. Vielmehr muß dieser Mineralgruppe das von MAKOVICKY /7/ vorgeschlagene Schichtmodell zu Grunde gelegt werden, wonach das Gitter aus bleiglanzartigen MeS -Schichten und berndtitartigen MeS_2 -Schichten besteht. Die Veränderung im Pb-Sn-Verhältnis wird dabei durch Veränderung des MeS - MeS_2 -Schichtverhältnisses verursacht. Die MeS -Schichten des Potosiits gehören zu dem Untergitter mit den Abmessungen

MeS-Komponente

$$\begin{aligned} a &= 0,588 \text{ nm} & \alpha &= 90,0^\circ \\ b &= 0,584 \text{ nm} & \beta &= 92,2^\circ \\ c &= (3 \times 0,566) \text{ nm} & \gamma &= 90,0^\circ \end{aligned}$$

Galenit (PbS)

$$a = b = c = 0,594 \text{ nm} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Die MeS_2 -Schichten des Potosiits bilden das Untergitter mit den Abmessungen (orthohexagonale Aufstellung):

MeS₂-Komponente

$$\begin{aligned} a &= 0,313 \text{ nm} & \alpha &= 90,0^\circ \\ b &= 0,370 \text{ nm} & \beta &= 92,2^\circ \\ c &= (3 \times 0,566) \text{ nm} & \gamma &= 90,0^\circ \end{aligned}$$

Berndtit (SnS₂)

$$\begin{aligned} a &= 0,315 \text{ nm} \\ b &= 0,364 \text{ nm} & \alpha = \beta = \gamma &= 90^\circ \\ c &= 0,587 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die für die Mineralgruppe gemessenen Verhältnisse von Pb : Sn : Sb betragen:

Kylindrit (MAKOVICKY)	Pb : Sn : Sb = 34,2 : 44,7 : 21,1
Incait (MAKOVICKY)	Pb : Sn : Sb = 39,7 : 39,7 : 20,5
Franckeit (PRIOR)	Pb : Sn : Sb = 50,0 : 30,0 : 20,0
Potosiit (vorliegende Arbeit)	Pb : Sn : Sb = 58,5 : 22,0 : 19,5

Die Gesetzmäßigkeit der MeS-MeS_2 -Schichtverhältnisse kommt, wie Bild 8 zeigt, auch in der Dichte dieser Minerale zum Ausdruck. Von Kylindrit und Franckeit liegen gemessene Dichten von $5,42 \text{ g/cm}^3$ und $5,90 \text{ g/cm}^3$ vor. Für Kylindrit und Incait wurde die Dichte von MAKOVICKY /8/ theoretisch zu $5,44 \text{ g/cm}^3$ und $5,65 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Die Dichte des Potosiits wurde von uns zu $6,20 \text{ g/cm}^3$ berechnet, wobei an der experimentellen Bestimmung der Dichte noch gearbeitet wird. Wie Bild 8 zeigt, sind die Dichten eine lineare Funktion des Pb-Gehaltes. Die berechneten Dichten liegen naturgemäß über den gemessenen, da Gitterfehler bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben.

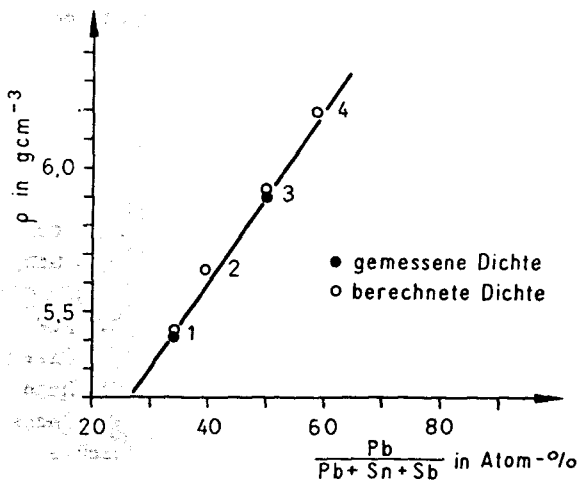


Bild 8. Dichten der Sulfostannate in Abhängigkeit von dem Verhältnis $\text{Pb}/(\text{Pb} + \text{Sn} + \text{Sb})$

- 1 Kylindrit
- 2 Incait
- 3 Franckeit
- 4 Potosiit

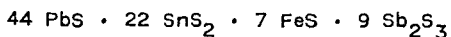
Für Kylindrit, Incait und Potosiit wurden je ein pseudotetragonales und ein pseudohexagonales Untergitter gefunden. Für Franckeit konnte dagegen (zitiert bei MAKOVICKY /8, S. 323/) bisher nur ein pseudotetragonales Gitter nachgewiesen werden. Da aber Franckeit ein Glied zwischen dem Incait und Potosiit darstellt, die beide je zwei Untergitter besitzen, ist zu erwarten, daß Franckeit ebenfalls zwei Untergitter aufweist. Auf Grund des günstigeren Signal-Untergrundverhältnisses der Elektronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung ist zu erwarten, daß die Elektronenbeugung eine endgültige Klärung dieser Frage herbeiführen kann. An der Untersuchung dieses Problems wird von uns gearbeitet.

Unter der Annahme einer Schichtstruktur mit zwei Untergittern berechneten wir für den Franckeit eine theoretische Dichte von $5,93 \text{ g/cm}^3$, die im Bild 8 mit dargestellt ist.

In Anbetracht der ausgeprägten chemischen und kristallographischen Verwandtschaft von Kyindrit, Incait, Franckeit und Potosiit schlagen wir vor, diese Minerale in einer Gruppe mit der Bezeichnung "Kyindrit-Franckeit-Gruppe" zusammenzufassen. Die Minerale dieser Gruppe gehören folgenden Kristallsystemen an::

Kyindrit triklin (MAKOVICKY /7/)
Incait monoklin (MAKOVICKY /7/)
Franckeit triklin (COULON, HEITZ, LE BIHAN /3/)
Potosiit triklin (vorliegende Arbeit)

Die kristallographische Verwandtschaft innerhalb der Kyindrit-Franckeit-Gruppe kommt auch in der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme zum Ausdruck (s. Tabelle 4). Die Röntgendiffraktometeraufnahme des Franckeits wurde von Probenmaterial der Lagerstätte Poopo/Bolivien angefertigt, dessen von uns ermittelte Zusammensetzung sich durch folgende Summenformel beschreiben läßt:



Dies entspricht der Analyse Nr. 12 bei MOZGOVA et. al. /9/, die der "idealen" Franckeitanalyse von PRIOR /10/ sehr nahe kommt. MOZGOVA et. al. analysierten mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde eine Reihe von Mineralen der Kyindrit-Franckeit-Gruppe. Bei der Klassifikation der untersuchten Minerale legten sie den Schwerpunkt auf den Gehalt an Antimon und unterschieden zwischen "hochantimonhaltigem" Franckeit (12,8 bis 13,8 Masse-% Sb), "normalem" Franckeit (11,2 bis 11,5 Masse-% Sb) und "niedrigantimonhaltigem" Franckeit (9,8 bis 11,0 Masse-% Sb). Dabei wurde völlig außer acht gelassen, daß das Wesentliche dieser Mineralgruppe in der Veränderung des Pb-Sn-Verhältnisses besteht. Auf diese Weise wurden Minerale in einer Gruppe zusammengefaßt, die sich im Pb- und Sn-Gehalt um etwa 10 Masse-% unterscheiden. Dadurch wurden die Minerale mit den Analysensummen 14, 15, 16, 17 und 18 sowie 22, 23 und 24 verschiedenen Gruppen zugeordnet, obwohl sie offensichtlich laut Pb-Sn-Sb-Konzentrationsdreieck einer selbständigen Mineralart zugeschrieben werden müssen. Außerdem muß man bei der Diskussion des Chemismus Atom-% zu Grunde legen, da Angaben in Masse-% keine der Struktur adäquate Beschreibung darstellen. Rechnet man obige Angaben in Atom-% um, so erhält man für die drei "Arten" des Franckeit folgende Antimongehalte:

"hochantimonhaltiger" Franckeit	8,8 bis 9,1 Atom-% Sb
"normaler" Franckeit	etwa 8,1 Atom-% Sb
"niedrigantimonhaltiger" Franckeit	7,3 bis 7,6 Atom-% Sb

Betrag der Unterschied zwischen dem maximalen (13,8 %) und dem minimalen (9,8 %) Antimongehalt 4 Masse-%, so ist er nach Umrechnung in Atom-% auf 1,8 Atom-% zusammengeschrumpft. Darüber hinaus muß, wie MAKOVICKY /7/ und unsere Arbeit zeigen, innerhalb einer Mineralart eine gewisse Schwän-

Tabelle 4. Überblick über die Röntgenpulverdiagramme der Minerale der Kylandrit-Franckeit-Gruppe *)

Kylandrit **)		Incait **)		Franckeit ***)		Potosiit	
d	I	d	I	d	I	d	I
in 10 ⁻¹⁰ m		in 10 ⁻¹⁰ m		in 10 ⁻¹⁰ m		in 10 ⁻¹⁰ m	
5,8	w	4,31	m	8,68	3	5,76	7
3,90	m/s	3,83	w	5,78	5	4,32	30
3,85	vs	3,55	vw	4,33	30	3,45	90
3,73	wB	3,43	m/s	3,81		2,936	10
3,47	m/w	3,23	w	3,45	100	2,876	100
3,39	vvw	3,12	w	3,14		2,226	2
3,33	vw	2,986	vvw	2,878	90	2,188	2
3,16	w	2,862	vs	2,228		2,159	9
3,06	m	2,586	vw	2,158	8	2,067	10
2,927	vw	2,217	vwB	2,061	6	2,051	
2,885	vs	2,058	w	1,919	10	1,920	8
2,849	m	2,029	s	1,728	4	1,835	5
2,786	w	1,995	vvw	1,635		1,818	6
2,485	vvw vB	1,951	vvw	1,568	4	1,731	5
2,387	vw B	1,840	vvw	1,438	7	1,568	5
2,324	vvwB	1,817	w/vw	1,328		1,440	8
2,194	vvw			1,243		1,360	4
2,146	vvwB						
2,044	m						
2,026	m						
1,933	vvwvB						
1,874	vvw						
1,815	w						
1,771	vvw						
1,352	vwvB						
1,288	vwvB						

w - weak (schwach) s - strong (stark) m - medium (mittel) v - very (sehr) B - broad line (Breitlinie)

*) Herrn Dr.-Ing. B. KÄMPFE von der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt sei auch an dieser Stelle nochmals für die Anfertigung der Röntgendiffraktometeraufnahmen herzlich gedankt.

) nach MAKOVIČKY /7/ *) nach vorliegender Arbeit

kung im Sb-Gehalt zugelassen werden. Nach unseren Erkenntnissen handelt es sich bei den Proben 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23 und 24 aus den sibirischen Lagerstätten offensichtlich um Spezies, die dem Potosiit nahe stehen.

Zusammenfassung

Ein neues Mineral mit der Bezeichnung Potosiit wird beschrieben, das enge Beziehungen zu den Mineralen Kylandrit, Incait und Franckeit aufweist. Mineralogische, optische, chemische und kristallographische Eigenschaften dieses Minerals werden mitgeteilt. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt und kann durch die vereinfachte Summenformel $48 \text{ PbS} \cdot 18 \text{ SnS}_2 \cdot 7 \text{ FeS} \cdot 8 \text{ Sb}_2\text{S}_3$ bezeichnet werden. Die Gitterstruktur wurde mittels Elektronenbeugung untersucht. Das Mineral ist triklin und besitzt zwei Untergitter, von denen das eine pseudotetragonal ist mit $a = 0,588 \text{ nm}$, $b = 0,584 \text{ nm}$, $c = 1,728 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 92,2^\circ$ und das andere pseudohexagonal mit $a = 0,626 \text{ nm}$, $b = 0,370 \text{ nm}$, $c = 1,728 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 92,2^\circ$.

Die Stellung von Potosiit zu Kylandrit, Incait und Franckeit wird diskutiert. Wegen der engen chemischen und kristallographischen Verwandtschaft von Kylandrit, Incait, Franckeit und Potosiit wird vorgeschlagen, diese Minerale in einer Mineralgruppe mit der Bezeichnung Kylandrit-Franckeit-Gruppe zusammenzufassen.

Abstract

A new mineral named as potosiit is described, which is closely related to cylindrite, incaite and franckeite. Informations about mineralogical, optical, chemical and crystallographic properties are given. The chemical composition was determined by electron microprobe analysis and can be described by the simplified formula $48 \text{ PbS} \cdot 18 \text{ SnS}_2 \cdot 7 \text{ FeS} \cdot 8 \text{ Sb}_2\text{S}_3$. The lattice structure was investigated by electron and x-ray diffraction.

The mineral has triclinic symmetry and poses two interpenetrating sublattices one of which is pseudotetragonal with $a = 0,588 \text{ nm}$, $b = 0,584 \text{ nm}$, $c = 1,728 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 92,2^\circ$ and the other one is pseudo-hexagonal with $a = 0,626 \text{ nm}$, $b = 0,370 \text{ nm}$, $c = 1,728 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ and $\beta = 92,2^\circ$.

The relation of potosiit to cylindrite, incaite and franckeit is discussed. Because of the great chemical and crystallographic similarities between cylindrite, incaite, franckeit and potosiit it is suggested that all these minerals should belong to one mineral group which is named as cylindrite-franckeite-group.

Literaturverzeichnis

- /1/ AHLFELD, F.; SCHNEIDER-SCHERBINA, A.: Los Yacimientos Minerales y de Hidrocarburos de Bolivia. Deptro. Nacional de Geologia, Boletin N^o 5, (Especial), La Paz 1964
- /2/ BETECHTIN, A. G.: Lehrbuch der speziellen Mineralogie. 7. unveränd. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1977
- /3/ COULON, M.; HEITZ, F.; Le BIHAN, M. T.: Contribution à l'étude structural d'un sulfure de plomb, d'antimoine et d'étain: la Franckeite. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 84 (1961), S. 350 bis 353
- /4/ FRENZEL, A.: Über den Kylandrit. N. Jb. Miner. Geol. Paläont. 2 (1893), S. 125 - 128
- /5/ HUNGER, H. J.; KÜCHLER, L.; MARX, G.; MÜLLER, J.: Korrekturprogramm zur quantitativen ESMA. Vortrag auf der 4. Tagung "Mikrosonde", 26. bis 28.1.1978, Dresden
- /6/ MACKOVICKY, E.: Microstructure of cylindrite. N. Jb. Miner. Mh. 1971, S. 403 - 413
- /7/ MAKOVICKY, E.: Mineralogical data on cylindrite and incaite. N. Jb. Mineral. Mh. (1974) 6, S. 235 - 256
- /8/ MAKOVICKY, E.: Crystallography of Cylindrite. N. Jb. Miner. Abh. 126 (1976), S. 304 - 326
- /9/ MOZGOVA, N. N.; BORODAYEV, Yu. S.; SVESHNIKOVA, O. L.: Neue Daten über Franckeit und Kylandrit (russisch). Dokl. Akad. Nauk SSSR 220 (1975), S. 191 - 194
- /10/ PRIOR, G. T.: On teallite - a new sulfostannat of lead from Bolivia and its relation to franckeite and cylindrite. Mineralog. Mag. 14 (1904), S. 21 - 27
- /11/ RAMDOHR, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 4. bearb. u. erw. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag 1975
- /12/ RÜSLER, H.-J.; WOLF, M.: Paragenesebegriff - Diskussion um seine Definition in der Gegenwart (1. Teil). Freib. Forsch.-H. C 266. Leipzig 1969, S. 9 - 20
- /13/ SACHDEV, S. C., CHANG, L. L. Y.: Phase relations in the system Tin - Antimony - Lead Sulfides and the synthesis of Cylindrite and Franckeite. Economic Geology 70 (1970), S. 1111 - 1122
- /14/ STELZNER, A.: Die Silber-Zinnerzlagerstätten Boliviens. Z. Dt. Geol. Ges. 49 (1897), S. 51 - 142
- /15/ STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen. 4. völlig Neubearb. u. erw. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1966
- /16a/ WOLF, M.: Zur Metallogenie und Lagerstättenhoffigkeit der Cordillera de Potosi, Bolivien. Bergakademie Freiberg, Diss. B, 1972

- /16b/ WOLF, M.: Zur Metallogenie und Lagerstättenhöflichkeit der Cordillera de Potosi, Bolivien. Freib. Forsch.-H. C 294. Leipzig 1975, S. 1 - 200
- /17/ WOLF, M.: Das Phänomen von Reaktionsparagenesen auf polymetallischen Lagerstätten der bolivianischen Ostkordillere. In: Topical Report of IAGOD, Vol. V. 1974. Freib. Forsch.-H. C 308. Leipzig 1975, S. 21 - 47
- /18/ WOLF, M.: Unos aspectos de la prospección de yacimientos estaníferos, particularmente bajo las condiciones geológicas de la Cordillera de Potosi, Bolivia. Editorial de COMINBOL/GEOBOL, La Paz 1979
- /19/ WOLF, M.; KOCHLER, L.: Probleme und Ergebnisse elektronenstrahlmikroanalytischer Untersuchungen an Spießglanzmineralen. Kristall und Technik 8 (1973) 9, S. 1073 - 1082
- /20/ WOLF, M.; SANCHEZ, J.: Zur Stellung des Wismuts in den Erzparagenesen einiger bolivianischer Lagerstätten. Freib. Forsch.-H. C 315. Leipzig, S. 53 - 90