

*hier auf S. 422 etwas über O₂,
Schmelze → keine xx Bildung*

Keil, K. (1933): Über die Ursachen der charakteristischen Paragenesenbildung von gediegen Silber und gediegen Wismut mit den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden auf den Gängen der Kobalt-Nickel-Wismut-Silber-Erzformation im sächsisch-böhmischem Erzgebirge und dem Cobalt-Distrikt. – N. Jb. Beil Bd Abt A, 66(3):407–424, 10 Taf.

Über die Ursachen der charakteristischen Paragenesenbildung von gediegen Silber und gediegen Wismut

mit den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden auf den Gängen der Kobalt-Nickel-Wismut-Silber-Erzformation im sächsisch-böhmischem Erzgebirge und dem Cobalt-Distrikt.

Von

Dipl.-Berging. Dr.-Ing. K. Keil (Bandoeng-Java).

Mit 10 Abbildungen auf Tafel XXIX—XXXIII.

Inhalt.

	Seite
A. Einleitung	407
B. I. Theoretische Erörterungen (Bildungstheorie).	409
1. Die Ursachen der Dendritenbildung	410
2. Die Ursachen der Krustenbildung der Arsenide	411
II. Praktischer Teil (Anwendung der Bildungstheorie)	412
1. Die Kobalt-Nickel-Wismuterzparagenese	412
2. Die Kobalt-Nickel-Silbererzparagenese	417
3. Die Paragenese von ged. Silber mit ged. Wismut	421
4. Die Stellung der Arsensulfide zur Bildungstheorie	422
C. Zusammenfassung	423

Seit den ersten Anfängen der Erzmikroskopie, als wohl dem jüngsten Zweig der Mineralogie und Geologie, sind die Erze der Kobalt-Nickel-Wismut-Silbererzformationen ein besonders reizvolles Untersuchungsobjekt gewesen. Versuchte man doch dadurch das Problem zu lösen, ob die reichen Silberansammlungen auf diesem Lagerstättentyp primär ausgeschieden oder aus deszendenten Erzlösungen ausgefällt und somit sekundär angereichert wären. Da-

neben fanden gleichzeitig die rosetten- bzw. krustenartigen und sphäroidischen Texturen der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide (in der Literatur von den Amerikanern „tubercle-textures“ genannt) als Hüllen um die zumeist in Dendritenform ausgeschiedenen Metalle ged. Silber und ged. Wismut größte Beachtung. Wohl werden die Dendriten in diesen charakteristischen Mineralparagenesen als Kristallisationszentren der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenidkrusten gedeutet, doch konnten diese strukturgenetischen Zusammenhänge zwischen Metalldendriten und Arsenidkrusten nach SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR (8) bisher noch nicht geklärt werden. ZÜCKERT schreibt (9), „daß die genetische Deutung dieser interessanten Paragenesen auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt, da die physikalisch-chemischen Grundlagen noch nicht geklärt sind.“ Auch BRAUNS (2) wies schon vor etwa vier Jahren auf die ungewöhnlichen Verwachsungsverhältnisse zwischen den Dendriten von ged. Wismut und den zackigen Kobalt-Nickel-Arsenidkrusten hin und betonte dabei die Notwendigkeit der Klärung dieser Verhältnisse durch eine regionale Bearbeitung dieser Erzlagerstätten. In seiner Dissertation (10) Freiberg-Sachsen 1929 hat der Verf. versucht, einen Gesamtüberblick über die strukturgenetischen Beziehungen zwischen ged. Silber und ged. Wismut als primären Dendritenbildnern und den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden zu geben. Dank der sehr reichhaltigen Sammlung des Freiberger geologischen und mineralogischen Institutes und der Bergreviersammlungen von Schneeberg, Marienberg und Annaberg stand dem Verf. dafür ausgezeichnetes Erzmaterial zur Verfügung. Im Anschluß an seine Dissertation versuchte Verf. die physikalisch-chemischen Grundlagen dieser interessanten Erzparagenesenbildung zu erforschen. Die erznikroskopischen Untersuchungsergebnisse lieferten hierfür wichtige Anknüpfungspunkte. Es zeigte sich nämlich:

1. zugleich als wesentlichstes Ergebnis, daß ganz bestimmte gesetzmäßige Beziehungen zwischen den primär, zumeist als Dendriten ausgeschiedenen Metallen ged. Silber und ged. Wismut und den verschiedenen umkrustenden Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden hinsichtlich Größen-, Wachstums- und Strukturentwicklung bestehen.

2. daß die Nickelarsenide besonders in der Verwachsung mit ged. Silber und die Kobalt-Eisen-Arsenide in der Paragenese mit

ged. Wismut ausgezeichnete Krustentexturen entwickeln und somit eine enge Beziehung (Affinität) zwischen Nickelarseniden und ged. Silber einerseits und Kobalt-Eisen-Arseniden und ged. Wismut andererseits besteht.

3. daß die Strukturentwicklung der krustenbildenden Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide von ihren Symmetrieeigenschaften, d. h. ihrer Stellung im Kristallsystem, abhängt.

4. daß die besonderen Texturen der Krusten davon abhängen, ob ein oder mehrere Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide ged. Silber bzw. ged. Wismut umschließen.

5. daß ged. Silber und ged. Wismut als gleichzeitige Dendritenbildner niemals beobachtet wurden (d. h. in Paragenese miteinander).

Diese Tatsachen lassen sich durch unzählig viele Beispiele am Schluß belegen. Sie bilden die Grundlage zu dem Versuch, ein Bild von den chemisch-physikalischen Vorgängen zu gewinnen, die in dieser Paragenesenbildung die charakteristischen Strukturen und Texturen an ged. Silber und ged. Wismut wie an den Arseniden hervorriefen. Diese nun folgenden theoretischen Erörterungen halten sich streng an die erzmikroskopischen Untersuchungsergebnisse und finden in der Literatur wie auch bereits durch das Experiment Bestätigung.

B. I. Theoretische Erörterungen.

(Bildungstheorie.)

Das Kernproblem der theoretischen Erörterungen (vom Verf. „Bildungstheorie“ genannt) besteht darin, die inneren Zusammenhänge der im vorigen Abschnitt unter Nr. 1 erwähnten gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Metallen und Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden aufzudecken. Deshalb beschäftigen sich diese Ausführungen:

1. mit den Ursachen der Dendritenbildung von ged. Silber und ged. Wismut und

2. mit den Ursachen der Krustenbildung der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide.

Alle übrigen unter 2—5 erwähnten Tatsachen lassen sich im Anschluß daran zwangsläufig mit diesen Erörterungen in Übereinstimmung bringen.

1. Die Ursachen der Dendritenbildung von ged. Silber und ged. Wismut.

Nach KLOCKMANN (5) wird das dendritische Vorkommen von ged. Gold, Silber, Kupfer, Wismut u. a. so erklärt, daß elektrische Ströme Metallsalze zersetzen und das gediegene Metall als Dendriten ausscheiden. Dies besagt, daß die Metalle in den Erzlösungen, d. h. in der molekular-dispersen Phase, ionisiert und somit Träger von Elektrizität sind. Wie können nun elektrische Ströme bzw. elektromotorische Kräfte in Erzlösungen entstehen? Nach KRUSCH (3) handelt es sich bei thermalen Lösungen — nur derartige Lösungen kommen für die Vererzung der Gänge der Kobalt-Nickel-Wismut-Silbererzformation in Frage — um Lösungen mit vielen Kationen und Anionen, oder mit anderen Worten: um einen Elektrolyten, im Sinne der Elektrochemie gesprochen. Bei solchen Lösungsverhältnissen müssen elektromotorische Kräfte entstehen. Ordnet man nämlich die für diese Erzparagenese in Frage kommenden mineralbildenden Elemente in die elektrochemische Spannungsreihe ein $[+ \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, (\text{Sn}, \text{Pb}, \text{H}, \text{As}, \text{Cu}, \text{Sb}) \text{Bi}, (\text{Hg}), \text{Ag} -]$, so sieht man, daß auf der linken, der positiven Seite unmittelbar benachbart Fe, Co, Ni, und auf dem rechten, negativen Ende Bi und Ag stehen. Da diese Ionen in der Thermallösung der Kobalt-Nickel-Wismut-Silbererzgruppe gleichzeitig vorhanden waren, so trat ein natürliches Potentialgefälle zwischen den positiven Eisen-Kobalt-Nickel-Ionen und den negativen Wismut-Silber-Ionen ein, sobald die für die Ausscheidung von ged. Wismut und ged. Silber erforderlichen niedrigen pt-Werte erreicht waren. Wir müssen nun annehmen, daß bei der Auslösung dieses Potentialgefälles, nämlich bei beginnender Auskristallisation von ged. Silber und ged. Wismut, elektromotorische Kräfte in Übereinstimmung mit obigen Ausführungen wirksam wurden und damit im Sinne KLOCKMANN's die Dendriten von ged. Silber und ged. Wismut entstanden. Somit sind diese Metalle primär ausgeschieden worden und bilden Kristallisationszentren. Auf diese Tatsache kann wegen der primären Bildung von Silber nicht genug hingewiesen werden. Es muß hierbei betont werden, daß dieser Mineralausscheidungsprozeß sich nur in sulfidfreien Lösungen abspielen kann. Der mikroskopische Befund zeigt nämlich, daß stets reine Arsenide mit den Dendriten von ged. Wismut bzw. ged. Silber verwachsen sind. Dies wies PALMER (6) an experimentellen Untersuchungen

nach. Er stellte fest, daß nur schwefelfreie Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide, niemals dagegen die entsprechenden Arsensulfide oder reinen Sulfide ged. Silber ausfallen. Die komplizierten Dendritenformen (Abb. 3) — sie beschränken sich zumeist auf ged. Wismut — erklären sich überwiegend daraus, daß die Metalle die ersten Ausscheidungsprodukte innerhalb der Lösung bilden und nur durch Wärmefluß und die jeweilige Richtung des Lösungsstromes in ihrer monströsen und bizarren Kristallskelettentwicklung bedingt werden.

In den bisherigen Ausführungen ist über die Natur der Metallionen — ob komplex oder einfach gebaut — nichts gesagt worden. Komplexer Ionenbau ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, wobei As an Fe, Co, Ni in schwankender Valenz gebunden ist, während Ag wohl als Bicarbonat infolge der vorzugsweisen Paragenese mit Carbonspäten auf allen diesen Lagerstätten in Lösung war.

2. Die Ursachen der Krustenbildung der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide um ged. Silber und ged. Wismut.

Dürften die Ursachen der Dendritenbildung von ged. Wismut und ged. Silber in dieser Erzparagenese somit geklärt sein, so erhebt sich nun die Frage, wie es denn bei der Ausscheidung der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide auf diesen Erzgängen zur Krustenbildung um ged. Silber und ged. Wismut als Kristallisatzzentrum kommt; denn Mineraldendriten werden nicht immer durch die jüngeren Mineralausscheidungen umkrustet (z. B. Bleiglanzdendriten). Vergegenwärtigt man sich den Zustand in den Thermallösungen, der durch die Dendritenbildung der Metalle hervorgerufen wird, so sieht man, daß das Lösungsgleichgewicht insofern gestört ist, als nur noch die positiven erzbildenden Ionen Fe-Co-Ni sich darin befinden, während ged. Silber und ged. Wismut mit negativer Ladung als Dendriten frei in der Lösung schweben und deshalb als Elektroden auf die Restlösung einwirken. Von ihnen werden die positiven Ionen angezogen und ausgefällt in der bekannten Art, wie sich Eisenfeilspäne um einen einzigen Magnetpol scharen. Letzteres Bild zeigt eine verblüffende Ähnlichkeit mit der Anordnung der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide um einen Einzelkristall von ged. Silber bzw. ged. Wismut (vgl. Abb. 1, 7, u. 10). Die Variationen der Krustenbildungen, die durch Mineralrekurrenzen vielfach recht kompliziert erscheinen, hängen ab:

- a) von der Stellung des umkrustenden Minerals im Kristallsystem,
 - b) von der Affinität des betreffenden Arsenides zu dem Metallkern,
 - c) von der Zusammensetzung der Thermallösung in jedem Augenblick der Mineralausscheidung:
 - 1. sowohl vom quantitativen Verhältnis der Wismut- bzw. Silberionen zu dem der Eisen-Kobalt- und Nickel-Ionen, als auch
 - 2. von der Qualität der Minerallösung. Es ergeben sich im letzteren Falle verschiedene Strukturen:
 - a) wenn nur eine einfach zusammengesetzte Erzlösung, d. h. mit einem Arsenid des Kobalts, Nickels oder Eisens vorliegt; hier ist wiederum die strukturelle Krustenentwicklung von der Natur dieser verschiedenen Ionen abhängig, je nachdem, ob z. B. Speiskobalt- oder Safflorit-Ionen vorhanden sind.
 - b) wenn die Lösung sich zusammensetzt aus ged. Wismut oder ged. Silber mit verschiedenen gleichnamigen Co-Ni-Fe-Ionen.
- Wie sich im einzelnen die Gesetze, die hier in vorstehenden theoretischen Erörterungen auf Grund des erzmikroskopischen Befundes abzuleiten versucht wurden, auswirken, soll in dem nunmehr folgenden praktischen Teil an Beispielen gezeigt werden.

II. Praktischer Teil.

(Anwendung der Bildungstheorie.)

1. Die Kobalt-Nickel-Wismuterzparagenese.

a) Die Paragenese von ged. Wismut mit Safflorit.

In der reinen, nur CoAs_2 -Ionen enthaltenden Restlösung bildet Safflorit große kugelförmige Rosetten mit lanzettartigen Einzelindividuen um einen feinen, meist tropfenförmigen Wismutpol bzw. -kern. Diese Rosettenstruktur lässt sich mit der bekannten Anordnung der Eisenfeilspäne um einen einzigen Magnetpol vergleichen (Abb. 1). Die Saffloritindividuen werden gezwungen, sich innerhalb der Wirkungssphäre des Kraftfeldes der Wismutelektrode bzw. des Wismutkristallisierungszentrums in Richtung dieser gesetzmäßig nach außen abnehmenden Kraftlinien-Wirkungssphäre einzustellen. Daraus erklären sich die spitzblättrig bis feinstrahlig verzerrten Saffloritindividuen in den Rosetten. Mit abnehmender Wirkung der Elektrodeneinwirkung entfaltet sich nach außen das

Kristallisationsvermögen am Safflorit, das an den Rosetten nur wenig zum Ausdruck kommt (Abb. 1).

Es genügt also nach dieser Abb. 1 ein kleiner Wismutpol, um aus einer nur CoAs_2 enthaltenden Restlösung die großen Rosetten zur Auskristallisation zu bringen. Dies entspricht der Affinität des Kobalts zu Wismut. Sie hat zur Folge, daß die Saffloritionen sich im Wirkungsbereich der primär ausgeschiedenen Wismutdendriten stark konzentrieren, sich im Wachstum bei dieser schnellen Ausfällung behindern und große sphäroidische Krusten bilden. Der Wismutpol wirkt gleichzeitig als Ventil. Bei bestimmter Größe werden rasch die Safflorit-Ionen ausgefällt. Die Affinität des Safflorits gestattet in dieser Paragenese kein kompliziertes, sich langsam vollziehendes Dendritenwachstum. Dies äußert sich sehr deutlich an den mehr oder weniger mangelhaft, nur skelettartig entwickelten Dendriten, da den Atomgruppen die Zeit fehlt, sich gesetzmäßig in das Atomgitter des Wismuts einzugliedern und vollkommene Kristalle zu bilden. Somit schließen sich hier unmittelbar an eine rasche Wismutbildung die Saffloritrosen an. Pol und Rosette stehen in gesetzmäßiger Größenbeziehung zueinander, was die auf elektrochemischem Wege gedeutete Mineralbildung zu bestätigen scheint.

b) Die Paragenese von ged. Wismut mit Speiskobalt.

Im Sinne der Bildungstheorie wirkt Wismut in seiner Eigenschaft als Kristallisationszentrum im Speiskobalt (Abb. 2) wieder als Elektrode auf die Restlösung, die Speiskobalt-Ionen enthält. Doch ergeben sich in dieser Paragenese Variationen, die durch das quantitative Verhalten der Ionen beider Minerale ebenso bestimmt werden, wie durch das mehr oder weniger zur Geltung kommende Kristallisationsvermögen am hochsymmetrischen Speiskobalt im Gegensatz zum Safflorit mit niederer Symmetrie.

Überwiegen die Wismutionen in der Lösung, so bildet Wismut das Kristallisationszentrum in stets deutlich kristalliner, meist einfacher rhomboedrischer Ausprägung im Gegensatz zur Wismut-Safflorit-Paragenese. Speiskobalt entwickelt deutlich Kristallformen und bestimmt auch das Wismut dazu, Kristalltracht anzunehmen. Die einfachen rhomboedrischen Formen am ged. Wismut erklären sich daraus, daß die Speiskobalt-Ionen bei dem einfachen Atomgitterbau des Speiskobalts sich rasch in ihm einordnen;

dementsprechend müssen die Wismut-Ionen sich ebenfalls in einfachen Wachstumsrichtungen eingliedern. Dies entspricht aber dem Rhomboeder mit der größten Anzahl gleichwertiger Bindungsrichtungen für die Ionen.

Enthält die Lösung nur Wismut-Ionen und CoAs_2 -Ionen ohne isomorphe FeAs_2 -Ionen, dann tritt der seltene Fall der Krustenbildung am Speiskobalt auf (Abb. 1).

Herrschen Speiskobalt-Ionen vor, dann macht sich das Kristallisierungsbestreben zum Nachteil der Elektrodenwirkung geltend. Beide Kräfte wirken gegeneinander. Wismut ist in einfacher Kristallskelettform unregelmäßig in den grobkristallinen Speiskobaltaggregaten verstreut. Ist der Wismutgehalt zu gering, um eigene Kristalle zu bilden, dann tritt als Gegenwirkung zur Kristallisationstendenz des Speiskobalts nur die Oberflächenspannung am Wismut in Erscheinung. Wismut bildet in emulsionsartiger Verteilung dichte Seharungen im Speiskobalt und erweckt den Eindruck einer Entmischung. Die Kohäsionswirkung läßt sich auch sehr gut an den meist gerundeten Skelettformen des Wismuts beobachten, von denen BRAUNS (2) in der Saffloritparagenese sagt, daß er nicht annehmen könnte, daß sie vom Safflorit verdrängt werden.

c) Die Paragenese von ged. Wismut mit Nickelarseniden.

In dieser Erzgruppe konnten Strukturen, wie sie bisher beschrieben wurden, im Erzgebirge nie beobachtet werden. Dies liegt erstens daran, daß Wismut und Nickel nicht affin sind, und zweitens wohl auch daran, daß Wismut meist vor der Bildung der Nickelarsenide ausgeschieden wurde. Doch wurden gelegentlich Ansätze zu krustenförmigen Strukturen in der Verwachsung von Rammelsbergit mit Wismut beobachtet.

d) Die Paragenese von ged. Wismut mit Safflorit und Rammelsbergit.

Hierher gehören die markanten und am häufigsten zu beobachtenden großen, monströsen Wismutdendritenbildungen umkrustet von einer schmalen, überwiegend aus Safflorit bestehenden Safflorit-Rammelsbergitkruste (Abb. 3). Es handelt sich bei dieser Krustenbildung um einen gemischten Elektrolyten im Sinne der Elektro-

chemie mit vorwiegend Kobalt-Wismut- und wenig Nickel-Ionen in der Lösung. Trotz der Affinität des Co zu Bi wird Ni auf Grund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe unter dem Einfluß der Potentialdifferenz der Co- und der mit ihnen eng verkoppelten Fe-Ionen zuerst am Wismut ausgeschieden. Der Nickel-Ionengehalt ist aber sehr gering. An den schmalen Rammelsbergitsaum schließen sich die breiten Safflorit-(Löllingit-)krusten an. Die räumliche Orientierung der Pyramiden steht, wie in der reinen Wismut-Saffloritparagenese, unter dem Einfluß des Kraftfeldes der Wismutelektrode und kann sich nur nach außen geltend machen. Deshalb können im Sinne BRAUNS' (2) die Saffloritzacken die Wismutdendriten niemals verdrängen. Rammelsbergit entwickelt im Gegensatz zu Safflorit feinfiedrige Individuen. Beide Zonen heben sich scharf ab. Dies liegt in der Gleichnamigkeit der sich infolgedessen abstoßenden Ionen begründet. Zugleich erklären sich daraus die schmalen Krustenbildungen und die stets großen Dendritenformen. Im Sinne der Bildungstheorie läßt sich diese Gefügebildung folgendermaßen deuten: die gleichnamigen CoAs_2 - und NiAs_2 -Ionen hemmen sich in ihren Bahnen und ihrer Gruppierung um die Wismutdendriten, da sie sich abstoßen. Die Affinität des Kobalts zu Wismut und, als deren Folge, die starke Konzentration der Safflorit-Ionen um den Wismutpol wird durch die Entwicklung der Rammelsbergitinnenkruste beschränkt. Dadurch entstehen andererseits große Dendriten bezw. orientierte Dendritennetze, da die sich abstoßenden Arsenid-Ionen sich nicht rasch und in reichem Maße um ged. Wismut konzentrieren können. Wismut muß seinerseits größere Formen annehmen, um als größere Elektrode sich stärker als Kristallisationszentrum — angesichts der Wirkung der Arsenid-Ionen aufeinander — in diesem gemischten Elektrolyten durchzusetzen. Die Mineralausscheidung geht im Vergleich zur Safflorit-Wismutparagenese langsamer vorstatten, was die vielgestaltigen, bizarr geformten Wismutdendriten bewirkt und andererseits die Kristallbildung an den Krusten begünstigt. Safflorit zeigt starkes Kristallisationsbestreben. Die Pyramiden als Formen mit relativ vielen gleichwertigen Ionenabbindungsrichtungen bilden sich als stets nach außen gerichtete Zacken (Abb. 3). Enthält Safflorit FeAs_2 isomorph beigemischt und keinen Rammelsbergit, so entwickeln sich vielfach Kristallformen mit kleinen Rosetten (Abb. 4).

Die Verknüpfung der Wismut-Ionen mit einem gemischten Elektrolyten ergibt eine reichere Wismuttausscheidung und Konzentration als ein einfacher Elektrolyt (d. h. ged. Wismut mit nur Co-Ionen). Daraus erklären sich die verschiedenen Verwachsungsformen des ged. Wismut: einmal nur mit Saffloritkrusten in Rosettenstruktur und andererseits mit den schmalen Safflorit-Rammelsbergithüllen (Abb. 1 u. 3). Ferner wird die Rosettengröße durch die Verkoppelung der CoAs_2 - mit den FeAs_2 -Ionen und ihre gleichzeitige Anwesenheit in der Lösung beschränkt (Abb. 4). Doch gleicht diese Struktur sehr der Wismut-Saffloritparagenese. Somit dürfte der FeAs_2 -Ionengehalt in dem Mineral Safflorit aufgehen und dessen hohen Eisengehalt verursachen, während Rammelsbergit eigene Krusten bildet.

e) Die Paragenese von ged. Wismut mit Safflorit und Speiskobalt.

Es ergeben sich — je nach dem Ionenanteil der verschiedenen Minerale im Elektrolyten — verschiedene Paragenesenentwicklungen. Im allgemeinen kann man feststellen, daß bei relativ gleichmäßigem Anteil der Wismut- und der beiden Kobaltarsenid-Mineral-Ionen die elektromotorische Kraft der Wismutdendriten das Kristallisationsbestreben der Kobaltarsenide wie in der Wismut-Safflorit-Rammelsbergitparagenese überwiegt. Speiskobalt ist vor Safflorit ausgeschieden (Abb. 5). Dies liegt wohl in der starken Kristallisationstendenz des Speiskobalts innerhalb der molekular-dispersen Phase begründet. Daraus erklärt sich weiter die einfache Dendritenbildung des ged. Wismuts in der Verwachsung mit Speiskobalt im Vergleich zur reichen Formenentwicklung in der Saffloritparagenese. Wismut wird zeitlich in der Formenentwicklung durch die gleichzeitig mit der Dendritenbildung einsetzende Auskristallisation des Speiskobaltes beschränkt, während dies in der Wismut-Safflorit-Rammelsbergitparagenese nie eintritt. Deshalb sitzen auch die Saffloritrosetten z. T. auf den Speiskobaltkrusten, nie umgekehrt (Abb. 1 u. 5). Danach zu urteilen steht Safflorit trotz der scheinbaren engeren strukturellen Beziehungen zu ged. Wismut in der zeitlichen Entstehung nach Speiskobalt. Man kann in dieser Paragenesensbildung oft zarte Rammelsbergsäume beobachten, die innerhalb des Speiskobaltes die Dendriten des Wismutes mehr oder weniger unvollständig umschließen. Da auch dieser Rammels-

bergitsaum sich strukturell immer von der stets eisenreichen Saffloritkruste abhebt, muß man daraus schließen, daß die isomorphen CoAs_2 - und FeAs_2 -Ionen feinbaulich viel enger aneinander gebunden sind als die mit ihnen isomorphen NiAs_2 -Ionen, die deshalb unter dem Einfluß der Potentialdifferenz unter eigener Krustenbildung abgespalten werden; daher meist die feinen Rammelsbergitsäume innerhalb eines Speiskobalt-Wismutaggregats und die Innenräume in der Safflorit-Rammelsbergitparagenese! Diese Erscheinung stimmt mit den Analysenwerten des Safflorits, Löllingits und Rammelsbergits von diesen Lagerstätten nach DOELTER (4) überein. Safflorit und Löllingit vertreten sich gegenseitig, während der Rammelsbergit kobalt- und eisenarm ist.

Die starke Affinität des ged. Wismuts zu den Kobaltmineralen verursachte im Erzgebirge eine enge Paragenese dieser Minerale, die auf der Kobalt-Wismuterzformation zu Schneeberg besonders stark ausgeprägt ist, aber auch an allen übrigen Erzdistrikten erzmikroskopisch nachgewiesen werden konnte.

2. Die Kobalt-Nickel-Silbererzparagenese.

Erhöhtes Interesse dürfte im Rahmen der Bildungstheorie die Erörterung der Paragenese des ged. Silbers mit den verschiedenen Kobalt-Nickelarseniden finden, nicht nur wegen der Ergründung des Problems, ob ged. Silber primär gebildet wurde, auf diesem Wege, sondern vielmehr auch deshalb, weil ged. Silber auf diesem Lagerstättentyp den Reichtum der Lagerstätten in den verschiedenen Erzdistrikten, besonders des Cobaltdistriktes und Erzgebirges, verursachte. Aus der Beschreibung des Erzstrukturcharakters an früherer Stelle (Diss. KEIL, 10) geht die völlige Übereinstimmung struktureller Verwachungsgesetze für die Wismut- und Silberparagenesenentwicklung hervor. ZÜCKERT (9) hat daraus die primäre Silberentstehung für Joachimsthal abgeleitet. Die Bildungstheorie muß auch für diese Erzgruppe völlige Anwendung finden, wenn sie Anspruch auf Gültigkeit erheben will.

Während ged. Wismut zum größten Teil in völlig unregelmäßigen Skelettformen und in ungesetzmäßiger räumlicher Anordnung ausgeschieden wurde — eine Folge seiner Stellung im hexagonalen System mit niederer Symmetrie —, fällt dies beim regulär-holoedrisch kristallisierenden ged. Silber weg. Es ist auffällig, daß am ged. Silber mangelhaft entwickelte Kristalle, d. h. also Skelette,

seltener beobachtet wurden, am Wismut dagegen geradezu ein Charakteristikum sind. Man kann dies nur ihrer Stellung in verschiedenen Kristallsystemen zuschreiben. Wismut kann nicht so schnell nach allen Richtungen Atomgruppen aufbauen. Dieser Unterschied dürfte auch die Ursache dafür sein, daß gerade die gut orientierten Dendritennetze [vgl. (8) S. 150 Abb. 68] von SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR Wismut zugeschrieben werden, während hier offensichtlich Silber als primäre Dendritenbildung vorlag. — Es vereinigen sich bei der Ausscheidung des ged. Silbers hohes Potentialgefälle mit hohem Kristallisationsvermögen. Als deren Folge beobachtet man meist die hochsymmetrischen, raumgitterartigen Strukturen am ged. Silber (Abb. 6).

Ged. Silber wirkt wie ged. Wismut als zuerst ausgeschiedenes Mineral als Elektrode auf die Restlösung ein. Silber ist am stärksten elektronegativ, das Potentialgefälle am größten, die elektromotorische Kraft als mineralfällendes Agens im Lösungsstrom im Vergleich zu ged. Wismut am stärksten. Nickel ist besonders durch Affinität zu ged. Silber ausgezeichnet, wie an früherer Stelle erwähnt wurde. Auf Ni wirkt das Potentialgefälle von Co und Fe, wenn auch wohl nur schwach wegen ihrer benachbarten Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. Dies äußert sich in der Silber-Nickelarsenidparagenese.

a) Die Paragenese von ged. Silber mit Nickelarseniden.

Die ausgezeichnete Rosettenstruktur des Rotnickelkieses und Rammelsbergits im Erzgebirge in der Verwachsung mit ged. Silber erklärt sich wie die des Safflorits am ged. Wismut. Man sieht aber deutlich an Abb. 7, daß die hohe Affinität und Potentialdifferenz die Strukturen im Verhältnis zu den winzigen Silberpolen beeinflußt. Die Nickelarsenidindividuen sind viel feinstrahliger, kristallographisch ausgedrückt — mehr in einer Richtung verzerrt. Weiter lassen sich gelegentlich Schrumpfrisse und gesetzmäßig auf bestimmte Zonen beschränkte Gersdorffitentmischungen wahrnehmen, alles Symptome einer starken Beeinflussung und raschen Rosettenbildung der Nickelarsenide durch die Silberelektrode (Abb. 7). Somit erklärt die erhöhte elektrolytische Wirkung die unterschiedliche Struktur der Saffloritrosen um ged. Wismut und des Rotnickelkieses und Rammelsbergits um die stets kristallinen winzigen Silberpole. Hier liegt immer das Okta-

eder als die Kristallform mit den relativ meisten gleichwertigen Abbindungsrichtungen der Ionen vor. Diese Paragenesenentwicklung vollzieht sich in analoger Form zur Wismut-Saffloritverwachsung, nur ist die Wirkung der Affinität und Potentialdifferenz — nach den winzigen Polen und den riesigen Rosetten zu urteilen — viel eklatanter. Für das Erzgebirge sind es die markantesten Strukturbilder. Im Cobaltdistrikt fehlen sie völlig. Deshalb waren, trotz der reichen Paragenese der Nickelarsenide, diese Minerale nicht gleichmäßig primär in Lösung; sonst müßten sich dieselben strukturellen Beziehungen ergeben.

b) Die Paragenese von ged. Silber mit Speiskobalt.

Diese Paragenese wurde in typischer krustenartiger Verwachsung nur im Erzgebirge beobachtet. Im allgemeinen meidet die kobalthaltige Speiskobaltvarietät wegen seiner geringen Affinität eine Verwachsung mit ged. Silber. Infolge des starken Kristallisationsbestrebens beider Minerale beschränken sie sich in ihrer gegenseitigen Kristalltrachtentwicklung. Nur an der Varietät Chloanthit wurde krustenförmiges Gefüge um Silberdendriten beobachtet (Abb. 8). Das Kristallisationsbestreben tritt infolge der hohen Affinität zurück. In dieser Paragenese steht dem Alter nach Chloanthit vor Rotnickelkies und Rammelsbergit, wie Speiskobalt vor Safflorit in der Wismutgruppe.

c) Die Paragenese von ged. Silber mit Safflorit.

Auf dieser im Erzgebirge niemals beobachteten Paragenesenbildung beruht im berühmten Cobaltdistrikt der ungeheure Silberreichtum auf kleinem Ganggebiet. Zweifellos handelt es sich hier um eine primäre Silberausscheidung. Das Silber wurde in der ersten und wichtigsten Mineralisierungsperiode nach den Untersuchungen des Verfassers nur durch den löllingithaltigen Safflorit rosettenartig umkrustet. Wie wirkt sich dies im Sinne der Bildungstheorie aus? Der Mangel an Affinität zwischen Kobalt und Silber, der im Erzgebirge so hervorsticht, bewirkt große Dendritenbildung (Abb. 9) und verhältnismäßig schmale zackige Krusten im Vergleich zur Silber-Rotnickelkiesparagenese. Die Silberdendriten mußten größere Elektrodenformen annehmen, um die wenig affinen Kobaltarsenid-Ionen als Krusten auszufallen. Da in dieser mineralbildenden Phase Nickelminerale fehlen und da Silber

nur mit Safflorit im Sinne der Bildungstheorie reagiert, muß sich notwendigerweise eine größere Silberanreicherung und -ausfällung ergeben, ähnlich wie in der Wismut-Safflorit-Rammelsbergit-paragenese. Diese primäre Paragenesenbildung ist im Cobaltdistrikt durch zahlreiche Mineral- und auch Rißbildungen meist zerstört, doch kann man sie an Abb. 9 noch sehr gut erkennen. Hierher gehören die problematischen „tubercle-textures“ BASTIN’s (1). Ged. Silber lag einst als Kristallisationszentrum schmaler Saffloritkrusten vor, wie die Konturen der Negative klar beweisen. Niemals beteiligt sich Arsenkies an diesem Krustenaufbau, da PALMER (6) nachgewiesen hat, daß die Arsensulfide nicht in Reaktion mit Silberlösungen treten.

Diese rosettenartigen, sphäroidischen, krustenartigen Strukturen und „tubercle-textures“ sind im Cobaltdistrikt sehr verbreitet. Das beweist, daß Silber primär und als früheste Mineralbildung vor den übrigen Arseniden — wie im Erzgebirge und auf anderen Lagerstätten dieses Typs — entstand. Unter diese erste primäre Silberbildung fallen nicht die ebenfalls primär entstandenen Silberadern im Cobaltdistrikt. Diese wurden erst nach der Ausscheidung der Nickelerzgruppe gebildet. Dies Silber stammt wahrscheinlich aus den meist bis zur Unkenntlichkeit zerstörten „tubercle-textures“.

d) Die Paragenese von ged. Silber mit Rammelsbergit und Safflorit.

Dieser Verwachsungstyp wurde nur im Erzgebirge angetroffen, da im Cobaltdistrikt die Nickelgruppe eine besondere jüngere Mineralphase darstellt. Sie ist die interessanteste Paragenese und bildet die schönsten Strukturbilder (Abb. 6). Auf Grund der Affinität und der dadurch bedingten stärkeren Elektrodenwirkung des ged. Silbers fällt die innere Rammelsbergitzone bedeutend breiter aus (Abb. 10), während sich an der Peripherie schmale Saffloritkrusten mit feinen Pyramidenspitzen anschließen. Es gilt für diese Verwachsung dasselbe wie für die entsprechende Wismuterzparagenese (vgl. o. S. 415). Die Silberdendriten sind größer, die Krusten fallen infolge der gegenseitigen Ionenwirkungen in der Thermallösung schmäler aus. Das Kristallisationsvermögen tritt demgemäß an den fiedrigen Rammelsbergit- und zackigen Saffloritindividuen stärker hervor.

In diesem Sinne können noch mehr Beispiele des ged. Silbers in rosetten- bzw. krustenartiger Verwachsung mit den verschiedenen Gliedern der Kobalt-Nickel-Arsenide angeführt werden. Alle diese genetisch oft schwer zu deutenden Paragenesenbildungen (Rekurrenzen in der Krustenbildung) lassen sich in einfacher Weise im Sinne der Bildungstheorie lösen.

3. Die Paragenese von ged. Silber mit ged. Wismut.

Im Erzgebirge findet man diese beiden Metalle sehr selten miteinander verwachsen. ZÜCKERT (9) weist auf den Mangel einer Paragenesenbildung hin, was der Verfasser an den zahlreichen, von ihm untersuchten Erzproben bestätigt fand. Silber bevorzugt die Paragenese mit den ihm affinen Nickelmineralen, Wismut dagegen mit den ihm ebenfalls affinen Kobalt-Eisen-Arseniden. Die Paragenesen beider Erzgruppen lassen sich nie nebeneinander beobachten, sondern nacheinander, und dies auch in gesetzmäßiger Befolgung der Bildungstheorie. Die Silber- und Wismut-Ionen sind mit den verschiedenen Kobalt-Nickel-Arsenid-Ionen primär in der Thermal-lösung enthalten. Silber und Wismut sind gleichnamig elektrisch geladen. Sie stoßen sich ab und können auch infolge der verschiedenen Affinität zu den Kobalt- und Nickel-Arseniden nicht zusammen auskristallisieren. Infolgedessen findet in der primären Thermal-lösung eine Differentiation statt. Diese Differentiation vollzog sich in dieser Erzbildung infolge der niederen Temperaturen, bei der sie eintrat, wegen der isomorphen Beziehungen der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide untereinander nicht vollständig, worauf die Anwesenheit des Rammelsbergits in der Wismuterzgruppe hinweist. Beide Erzgruppen bilden sich an verschiedenen Orten. Am deutlichsten tritt sie im Schneeberger Erzrevier in Erscheinung. Dort findet man örtlich getrennt die Kobalt-Nickel-Wismuterzformation in der Granitnähe, während die Kobalt-Nickel-Silbererzformation etwas weiter entfernt vom Granit vorkommt. Nach des Verfassers Beobachtungen ist die Wismuterzgruppe älter als die Silbererzgruppe, da letztere die erstere an den Proben, wo sie miteinander verwachsen beobachtet wurden, verdrängt. Ged. Silber bildet dabei Pseudomorphosen nach ged. Wismut. Dies steht im Einklang mit der Bildungstheorie, da die elektrochemischen Wirkungen nur bei der gleichzeitigen Anwesenheit der Mineral-Ionen in Lösung wirksam werden. Deshalb können später, d. h. nach

Abschluß der ersten Mineralphase, jüngeres Silber und Arsenide das Wismut aus den Dendritenformen verdrängen. Es soll schließlich nicht angezweifelt werden, daß die Silbererzgruppe einer jüngeren Lösung entstammen könnte, indessen muß auch diese als magmatische Restlösung in der Tiefe mit der der Wismutgruppe vereinigt gewesen sein.

Somit erklärt sich der Mangel einer primären Paragenese von ged. Silber mit ged. Wismut aus einer — im Sinne der Bildungstheorie — auf elektrochemischen Wirkungen beruhenden Differentiation des primären Lösungsstromes.

4. Die Stellung der Arsensulfide, besonders des Glanzkobalts, zur Bildungstheorie.

Im Cobaltdistrikt ist Glanzkobalt das älteste Mineral nach ged. Silber. Als Sulfarsenid tritt er mangels elektrischer Ladung in der molekular-dispersen Phase nicht in Reaktion mit den als Elektroden wirkenden Silberdendriten. Daraus erklärt sich die ausgezeichnete Kristallstruktur am Glanzkobalt. Er bildet scheinbar krustenförmige Kristallreihen, die aus sehr kleinen, scharf entwickelten Individuen bestehen, um die Dendriten. Safflorit dagegen schließt sich unter Einwirkung der Silberelektrode rosettenartig mit lanzettartigen Individuen an.

Ferner wird hierdurch die oft innige Verwachsung von Safflorit und Glanzkobalt in diesen Krusten begründet. Safflorit wird nämlich als erstes schwefelfreies Arsenid von der Elektrode ausgeschieden und fällt in seiner Entstehung unmittelbar mit der Auskristallisation des für hochthermale Lagerstättenbildung charakteristischen Glanzkobalts zusammen. Glanzkobalt kann sich infolge der auf elektrochemischem Wege vollziehenden Mineralbildung erst nach ged. Silber innerhalb dieser Paragenese ausscheiden, da die elektrochemischen Kräfte und das Kristallisierungsbestreben stärker wirken als das Kristallisierungsbestreben des Glanzkobalts allein.

Ähnliches gilt übrigens auch für das für hochthermale Bildungen charakteristische Uranpecherz, das, in der Paragenese mit ged. Silber und ged. Wismut im Erzgebirge in der Auskristallisation verhindert, infolge der raschen Kristallkeimbildung gelartige Strukturen entwickelt und scheinbar krustenförmig auf ged. Silber wie ged. Wismut aufgewachsen ist. Glanzkobalt ist, nach seinem

feinen Kristallkorn zu urteilen, in dieser Mineralphase ebenfalls rasch gebildet worden. So kann schließlich auch Arsenkies um die Metalldendriten niemals Krusten entwickeln.

C. Zusammenfassung.

Die engen Beziehungen zwischen den Metallen ged. Silber und ged. Wismut und den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden auf den Gängen der Kobalt-Nickel-Wismut-Silber-Erzformation in textureller und struktureller Hinsicht (Metalldendriten umkrustet von Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden) gaben Anlaß zu einem Versuch, die Ursachen dieser gesetzmäßigen Zusammenhänge zu klären. Durch Aufstellung einer „Bildungstheorie“ wird versucht, die Ursachen der Dendritenbildungen und der Krustenbildungen der Kobalt-Nickel-Eisen-Arsenide vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus zu deuten. Das Schwergewicht dieser theoretischen Erörterungen wird auf den Nachweis gelegt, daß diese charakteristischen, bisher noch nicht geklärten Erzparagenesen die Folge eines bei dieser Erzlösungszusammensetzung sich notwendigerweise auslösenden elektrochemischen Ausscheidungsprozesses sind. Zahlreiche Beispiele sollen die Gültigkeit dieser Theorie für die Paragenese von ged. Wismut und ged. Silber in allen ihren Variationen mit den Kobalt-Nickel-Eisen-Arseniden bestätigen und dabei gleichzeitig den Mangel einer Paragenesenbildung von ged. Silber mit ged. Wismut und schließlich auch noch die Ursachen des Mangels von Arsensulfidrosetten erklären.

Literaturverzeichnis.

1. BASTIN: Significant Mineralogical Relations in Silver-Ores of Cobalt, Ontario. Economic Geology. **12**. 1917. S. 219—236.
— Silver-Ores of South Lorraine and Cobalt, Ont. Econ. Geol. **20**. 1925. S. 1—25.
2. BRAUNS: Chalkographische Untersuchung von zwei Wismuterzen aus Sachsen. Cbl. f. Min. etc. 1928. S. 344/47.
3. BEYSCHLAG-KRUSCH-VOGT: Die Lagerstätten der nutzbaren Minerale und Gesteine. Bd. I u. II. Stuttgart 1921.
4. DOELTER: Handbuch der Mineralchemie. 4. Dresden-Leipzig 1928.
5. KLOCKMANN: Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1922.
6. PALMER: Diarsenides as Silver Precipitants. Econ. Geol. **12**. 1917. S. 207 bis 218.

7. SCHNEIDERHÖHN: Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungprodukten, besonders im auffallenden Licht. Berlin 1922.
8. SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR: Lehrbuch der Erzmikroskopie. 2. Berlin 1931.
9. ZÜCKERT: Die Paragenesen von ged. Silber und Wismut mit Kobalt-Nickelkiesen und der Uranpecherzblende zu St. Joachimsthal in Böhmen. Mitteilungen der Abt. f. Gesteins-, Erz-, Kohle- u. Salzuntersuchungen. Heft 1. Preuß. Geol. Landesanst. Berlin 1926. S. 69/126.
10. KEIL: Beiträge zur Kenntnis der Kobalt-Nickel-Wismut-Silbererzgänge. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1932.

Erklärung zu Tafel XXIX—XXXIII.

- Abb. 1. Vergr. 33 : 1. Geätzt mit konz. HNO_3 . Wismut als Kristallisationszentrum, von Quarz verdrängt, wird von schmalen Speiskobaltskrusten (weiß) und großen Saffloritrosetten umgeben. (Erzgebirge.)
- Abb. 2. Vergr. 24 : 1. Geätzt mit konz. HNO_3 . Wismut, in einfachen Kristallformen (Rhomboider), bildet das Kristallisationszentrum von wenig ätzbarem kristallinen Speiskobalt umgeben von Quarz (dunkelgrau). (Erzgebirge.)
- Abb. 3. Vergr. 63 : 1. Geätzt mit konz. HNO_3 . Formenreiche Wismutkristallskelette, umkrustet von einem schmalen dunkeln, durch Ätzung schwarzen $NiAs_2$ -reichen Saum und einer breiteren sich anschließenden wenig ätzbaren Saffloritkruste, eingebettet in Quarz (dunkelgrau). (Erzgebirge.)
- Abb. 4. Vergr. 80 : 1. Tropfenförmiges Wismut als Kristallisationszentrum kleiner, eisenhaltiger Saffloritrosetten. Saffloritdrillinge (sternförmig) in jüngerem Quarz. (Erzgebirge.)
- Abb. 5. Vergr. 58 : 1. Geätzt mit konz. HNO_3 . Wismutkristall als Kristallisationszentrum von nicht ätzbarem Speiskobalt und strahligem, angeätzten Safflorit, eingeschlossen durch Flußpat. (Erzgebirge.)
- Abb. 6. Vergr. 25 : 1. Silberdendriten nach dem Oktaeder in Kristallskeletten, umkrustet von Rammelsbergit-Saffloritrosetten, umgeben von Kalkspat. (Erzgebirge.)
- Abb. 7. Vergr. 22 : 1. Geätzt mit schwefelsaurer Permanganatlösung. Silberdendriten negative in feinstrahligem Rotnickelkies, umsäumt von Rammelsbergit. Die Zwickel zwischen den Rosetten sind von Quarz erfüllt. (Erzgebirge.)
- Abb. 8. Vergr. 75 : 1. Silberdendriten nach dem Würfel z. T. gelöst, umkrustet von zonarem Speiskobalt (Chloanthit). (Erzgebirge.)
- Abb. 9. Vergr. 40 : 1. Silberkristallskelette umgeben von Glanzkobalt, umkrustet von Saffloritrosetten in Kalkspat. (Kobalt-Distrikte.)
- Abb. 10. Vergr. 290 : 1. Silberkristall (weiß), umkrustet von Rammelsbergit-Safflorit (graue weiß), eingebettet in Kalkspat (dunkelgrau). (Erzgebirge.)