Verh. Geol. B-A.	Jahrgang 1978	Heft 3	S. 437–440	Wien, Dezember 1979
Proceed. 3rd ISMIDA (Leoben, Oct. 7–10, 1977)			S. 263–266	Wien, Dezember 1979

Phasengleichgewichte des Systems Ge-Pb-Zn-S in Relation zu Germaniumgehalten alpiner Pb-Zn-Lagerstätten

Von GÜNTER H. MOH und ANTON JAGER*)

Mit 1 Abbildung

Schlüsselwörter
Blei-Zink-Erze
Germanium-Gehalte
Sphalerite
Bleiglanz
Spurenelemente
Briartite
Zinkblende
Schwefel

Abstract

Microscopical and spectrochemical observations on lead-zinc ores in coordination with experimental studies of related sulfide-type systems gave indications about the Ge-distribution in sphalerite and galena, depending on the other occurring (trace) elements and on the sulfur fugacity of the ore body. The solid solubility of germanium sulfide in sphalerite is exceedingly low, but Briartite, Cu_2 (Fe, Zn) GeS_4, is frequently dissolved in the sphalerite structure which causes the Ge-content. Cu can be substituted by Ag in the Briartite formula, thus, Silver occurs in Sphalerite rather than in Galena.

Galena and Germanium sulfide form a number of ternary compounds in which germanium occurs either as Ge^{4+}, Ge^{2+}, or both in the Ge^{4+} and Ge^{2+} valence states. So far only one of these compounds is reported as a mineral: Morozewiczite, Pb_3GeS_4.

Zusammenfassung:

Mikroskopische und spektrochemische Untersuchungen an Blei-Zink-Erzen, kombiniert mit experimentellen Arbeiten hierhergehörender Sulfidsysteme, gaben Aufschluß über die Verteilung von Germanium in Zinkblende und Bleiglanz, wobei die Gegenwart von anderen (Spuren) Elementen und die Schwefelfugazität innerhalb der betreffenden Lagerstätten berücksichtigt wurden. Reines Germaniumsulfid ist nur geringfügig im Zinkblendegitter löslich, jedoch besteht eine merkliche Mischkristallbildung mit Briartit, Cu_2 (Fe, Zn) GeS_4, als Germaniumträger. Wenn darüber hinaus im Briartitmolekül Cu durch Ag ersetzt ist, wird Ge-haltige Zinkblende gleichzeitig zum Silberträger.

Bleiglanz vermag mit Germaniumsulfiden eine Reihe von komplexen Pb-Ge-S-Verbindungen zu bilden, und zwar mit 4-, 2- sowie gleichzeitig mit 4- und 2-wertigem Germanium. Zu dieser Gruppe vom Blei-Germaniumsulfiden gehört das natürlich vorkommende Mineral Morozewiczit, Pb_3GeS_4.

Die mögliche Gewinnung von Kupfer und Silber als begehrte Nebenprodukte vieler Blei-Zink-Lagerstätten ist wegen zahlreicher Probleme für den Mineralogen von besonderem Interesse. Äußerst feine Mineralverwachsungen und/oder Entmischungen führen zu meist unlösbaren Aufbereitungsschwierigkeiten, so daß die Abtrennung der Edel- und Son-

*) Anschriften der Verfasser: Prof. Dr. G. H. MOH, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Postfach 10 4040, Im Neuenheimer Feld 236.
Dr. ANTON JAGER, Institut „Josef Stefan", Jamora 39, YU-61000 Ljubljana.

dermetalle erst durch komplizierte metallurgische Prozesse erreicht werden kann. Das ist vor allen Dingen dann zutreffend, wenn die begehrten Metalle nicht in selbständigen Mineralien, sondern in fester Lösung entweder in der Zinkblende oder im Bleiglanz vorliegen. Das Lösungsvermögen für, zum Beispiel, Kupfer und Silber ist keineswegs nur vom Druck und von der Bildungstemperatur abhängig, sondern vom Vorhandensein weiterer Elemente und Spurenelemente wie Fe, As, Sb, Bi, Ge, Sn und vom Schwefelgehalt der jeweiligen Lagerstätte.

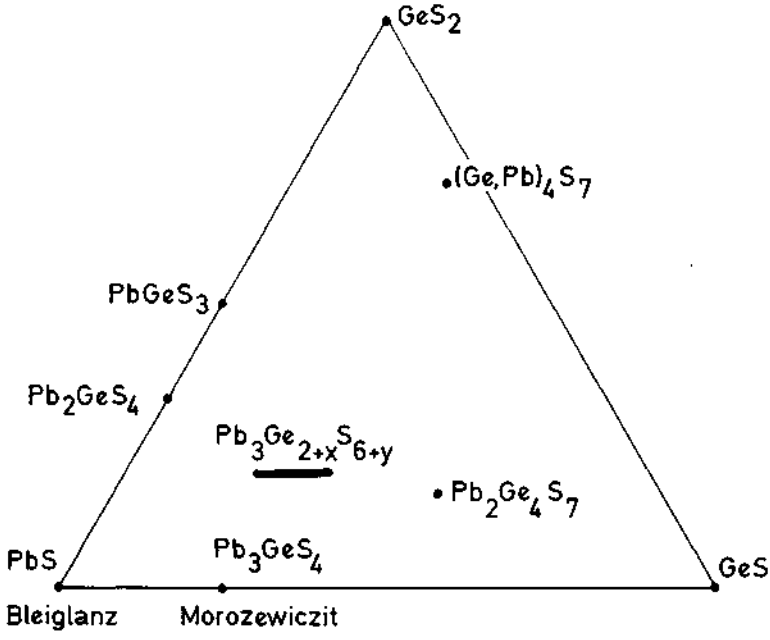

Abb. 1: Kompositionelles Diagramm synthetischer Phasen und Mineralien des ternären Systems Germanium-Blei-Schwefel.

In dem hier vorliegenden Aufsatz wird dem Germanium besondere Aufmerksamkeit geschenkt, welches in manchen Blei-Zink-Lagerstätten stark angereichert ist. Relativ niedrige Ge-Konzentrationen sind in praktisch allen Alpenlagerstätten zu beobachten, mit maximalen Anreicherungen von einigen hundert ppm.

Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß nur wenige Zehntel % reines Germaniumsulfid in Zinkblende löslich sind. Das Aufnahmevermögen der Zinkblende für Germaniumsulfid ist sehr stark vom Eisengehalt und vom Schwefelangebot abhängig. In Lagerstätten mit sehr hoher Schwefelfugazität ist Zinkblende praktisch farblos oder nur schwach gefärbt, und der gesamte Fe-Gehalt liegt als Pyrit vor. Es wäre anzunehmen, daß unter solchen Bedingungen primär in der Zinkblende gelöstes Germanium entmischt und ggf. als selbständiges Mineral, nämlich als unscheinbares, weißes GeS_2, vorliegen könnte. Wenn die Erze jedoch auch kupferhaltig sind, so führt das zur Bildung von Briartit, Cu_2 (Zn, Fe) GeS_4. Dieses orthorhombische, aber gittermäßig mit der Zinkblende verwandte Mineral zeichnet sich bei steigenden Temperaturen durch zunehmende Mischkristallbildung aus, und weitgehende gegenseitige Mischbarkeit Zinkblende-Briartit ist möglich (Moh, 1977).

Ähnlich wie im Zinnkies, Cu_2 (Fe, Zn) SnS_4, so kann auch im Briartitmolekül das Kupfer weitgehend oder vollständig durch Silber ersetzt sein, und das erklärt das gelegentliche natürliche Vorkommen Ag-haltiger Zinkblenden.

Viel komplizierter ist das chemische Verhalten des Germaniums, wenn die Zinkblende mengenmäßig zurücktritt und Bleigehalte überwiegen. Wegen der enormen Atom- oder Ionenradienunterschiede von Germanium und Blei besteht zwischen den Sulfiden nur ein verschwindend geringes Löslichkeitsvermögen, aber schon Spuren von gelöstem Germaniumsulfid im Bleiglanz machen diesen unter dem Mikroskop deutlich anisotrop und pleochroitisch. Dieses abnormale optische Verhalten wurde zuerst in Anschliffen der Erzlagerstätte Mezica, Jugoslawien, beobachtet (VIANE und MOH, 1973); die Durchschnittsgehalte des untersuchten Probenmaterials betrugen ~ 400 ppm Germanium. Dieser Befund war der Anlaß für die experimentelle Untersuchung des Dreistoffsystems Ge-Pb-S bzw. des quaternären Systems Ge-Pb-Zn-S (JAGER, 1976a). Zwei ternäre Phasen mit vierwertigem Germanium, Pb_2GeS_4 und $PbGeS_3$, wearen bereits bekannt (ELLI und MUGNOLI, 1962), während das von HARANCZYK (1975) beschriebene Mineral Morozewiczit, Pb_3GeS_4, zweiwertiges Germanium enthält. Im Zuge der experimentellen Arbeiten von JAGER (1976, 1977) konnten noch einige komplexe Pb-Ge-Sulfide gefunden werden, welche zwei- und vierwertiges Germanium enthalten. Alle bisher gefundenen Phasen sind aus der schematischen Abbildung 1 zu entnehmen. Im Dreistoffsystem Ge-Pb-S konnten neben den binären Phasen PbS, GeS und GeS_2 oberhalb ~350° C insgesamt fünf ternäre Phasen synthetisiert werden:

Phase I	Pb_2GeS_4	
Phase II	$PbGeS_3$	
Phase III	$Pb_3Ge_{2+x}S_{6+y}$;	$0 \leq x \leq 1,\ 0 \leq y \leq 1,$
Phase IV	$Pb_2Ge_4S_7$	
Phase V	$(Ge, Pb)_4S_7$;	Ge : Pb ≅ 20 : 1

Die ersten beiden Phasen liegen auf dem pseudobinären Schnitt PbS – GeS_2; von der Phase I konnte oberhalb 610° C eine zweite polymorphe Modifikation erhalten werden. Sämtliche binären und ternären Phasen können mit Zinkblende koexistieren; Zink vermag keine komplexen Ge-haltigen Sulfide zu bilden.

In vielen natürlichen Erzlagerstätten sind jedoch Eisengehalte dominierend. Diese Fe-Gehalte und wechselnde Schwefelfugazität beeinflussen in starkem Maße die Bildung der Pb-Ge-Sulfide. Bei hoher Schwefelfugazität und daraus resultierender Pyritbildung sind nur die Phasen I und II mit vierwertigem Germanium beständig. Bei niedriger Schwefelfugazität wird Pyrrhotin im Fe-S-System stabil, und die Relationen werden durch die Bildung anderer Phasen, z. B. Fe_2GeS_4, sehr kompliziert (VIAENE, 1972). Keine dieser synthetisierten Phasen ist bisher als natürliche Mineralbildung beobachtet worden, ihre charakteristischen Eigenschaften und kristallographischen Daten sind bekannt. Abweichend davon sind die Eigenarten der Mineralien Morozewiczit und Polkowicit, Endglieder der isomorphen Mischkristallreihe Pb_3GeS_4-Fe_3GeS_4 mit zweiwertigem Germanium (HARACZYK, 1975). Ihre Synthese ist bislang nicht gelungen, offenbar sind diese Mineralien nur bei niedrigeren Temperaturen, d. h. unterhalb 350° C beständig.

Literatur

ELLI, M. & MUGNOLI, A.: Sui solfogermanati di piombo: sistema PbS-GeS_2. – Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat. 33, p. 315–319. Roma 1962.

HARANCZYK, C.: Morozewiczite and polkowicite – typo-chemical minerals of mesozoic mineralization in copper deposits of the fore-Sudetic monocline. – Rudyi Metale, niezelazne 20, 288–293, Katowice 1975.

JAGER, A.: Experimentelle Untersuchungen im kondensierten System Germanium-Zink-Blei-Schwefel. – Heidelberg 1976. 56 S., Dissertation, Universität Heidelberg.

JAGER, A.: The Ge-Pb-S system. – In: G. H. MOH: Experimental and descriptive ore mineralogy. – Report 1976 – N. Jb. Miner. Abh. **128**, 115–188, Stuttgart 1976.

JAGER, A.: Ge-Pb-Zn-S phase equilibria. – In: G. H. MOH: Ore minerals. – Report 1977 – N. Jb. Miner. Abh. **131**, 1–55, Stuttgart 1976.

MOH, G. H.: Scheme of mineral systems: Microscopical observations on typical sulfide ores with an interpretation based on laboratory experiments. – Fortschr. Miner. **55**, 79–104. Stuttgart 1977.

VIAENE, W.: The Fe-Ge-S system: Phase equilibria. – N. Jb. Miner. Mh. 1972, 23–35, Stuttgart 1972.

VIAENE, W. & MOH, G. H.: Das binäre System Germanium-Schwefel und p-T-Relationen im Druckbereich bis 5 kb. – N. Jb. Miner. Abh. **119**, 113–144, Stuttgart 1973.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt

Jahr/Year: 1978

Band/Volume: 1978

Autor(en)/Author(s): Moh Günter H., Jager Anton

Artikel/Article: Phasengleichgewichte des Systems Ge-Pb-Zn-S in Relation zu Germaniumgehalten alpiner Pb-Zn-Lagerstätten 437-440