

Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde an natürlichen Skutteruditen*

B. ROSNER

Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Technischen Hochschule Aachen

Eingegangen am 14. Mai 1970

Electronprobe Microanalyses of Natural Skutterudites

Abstract. Quantitative electronprobe microanalyses of natural skutterudites from various localities have shown that the formula $(\text{Co, Fe, Ni})_3(\text{As, S})_3$ is valid for this mineral.

The area of solid solution in the ternary diagram of the natural Co-Fe-Ni-skutterudites is nearly congruent with the area determined for synthetic skutterudites by Roseboom (1962). However, the range of solid solution may be enlarged in the diagram to the Ni-corner.

Furthermore, the metal/arsenic ratio was found to conform to 1:3.00. Arsenic can be replaced by sulfur up to 4.5 weight-%. In addition, published analysis of skutterudites are discussed.

Einleitung

Als neuere Arbeiten über die Zusammensetzung der natürlichen Skutterudite kommen die von Tölle (1964), Klemm (1965) und Radcliffe (1968) in Betracht.

Alle Autoren kamen zu dem Schluß, daß eine rel. große Ersetzbarkeit unter den Übergangselementen Kobalt, Eisen und Nickel herrscht und daß das Atomprozent-Verhältnis Me/As in weiten Grenzen schwankt und selten an die theoretische Zusammensetzung von MeAs_3 herankommt.

Als Gründe für die Abweichung des Metall-Arsenverhältnisses von der idealen Zusammensetzung wurden 1. eine innige Verwachsung vor allem mit den Diarseniden angeführt, 2. ein tatsächlicher Arsendefizit in der Elementarzelle des Skutterudites und 3. eine Substitution des Arsens durch die Metalle.

Roseboom (1962), der Untersuchungen an synthetischen Skutteruditen durchführte, zeigte, daß auch den Syntheseprodukten ein kleines As-Defizit eigen ist, das allerdings nie unter das As/Co-Verhältnis von 2,95 fiel.

Die ersten Untersuchungen an natürlichen Skutteruditen mit Hilfe einer Elektronenmikrosonde führte Klemm (1965) durch. Auf Grund von ca. 140 Mikroanalysen aus 6 verschiedenen Erzrevieren wies er nach, daß das Existenzfeld der natürlichen Skutterudite im Dreieckdiagramm $\text{Co}(\text{As}_x)$ — $\text{Fe}(\text{As}_x)$ — $\text{Ni}(\text{As}_x)$ sehr viel größer ist, als es bis dahin in der Literatur angenommen wurde. Ferner konnte Klemm auf Grund des weiten Bereiches im Me/As-Verhältnis von 1:1,9 bis 1:3,3 eine dreifache Unterteilung vornehmen, die eine Zuordnung zu jeweils einer Probenhäufung in den Ecken des Dreieckdiagrammes ermöglichte: Analysen, mit einem Me/As-Verhältnis von 1:1,9—1:2,3 häufen sich im Dreieckdiagramm Fe—Co—Ni in der Fe-Ecke; bei einem Me/As-Verhältnis von 1:2,3—1:2,8

* Teil einer von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der TH Aachen angenommenen Dissertationsschrift.

beobachtet man eine Konzentration der Analysen in der Co-Ecke, und bei den höheren Arseniden mit einem Me/As-Verhältnis von 1:2,8—1:3,3 ist die Tendenz zur Ni-Ecke des Dreieckdiagramms bevorzugt. Die Klemmschen Skutterudit-analysen der ersten Gruppe zeigen gute Übereinstimmung mit Safflorit-Löllingit-Analysen, die Radcliffe (1968a) und der Verf. (1969) mit Hilfe einer Mikrosonde durchführten.

Analysen mit wesentlich anderer Zusammensetzung als die von Klemm erhielt Radcliffe (1968b). Die Zusammensetzung dieser Analysen entspricht der, die Roseboom (1962) an synthetischen Skutteruditen ermittelte. Aus Berechnungen an der Elementarzelle schloß Radcliffe, daß Co, Fe und Ni im Überschuß vorhanden sind (an Stelle von As tritt ein Element der Übergangsmetalle), und daß einige Arsenstellen in der Elementarzelle nicht besetzt sind, da die Anzahl der Atome in der Elementarzelle nicht ganz 32 beträgt.

Die bisher in der Literatur erschienenen und z. T. sich widersprechenden Angaben machten eine Neuuntersuchung notwendig. Dabei ging es vor allen Dingen darum, 1. ob die nichtstöchiometrische Zusammensetzung natürlicher Skutterudite von der Beimengung anderer Phasen herrührt oder ob ein tatsächliches Arsendefizit besteht; 2. ob und in welchem Ausmaß Schwefel Arsen ersetzt und 3. inwieweit der von Roseboom an synthetischen Skutteruditen ermittelte Mischkristallbereich sich in den Naturprodukten wiederfindet.

Untersuchungsmethode

Für die Messungen wurde eine „Cambridge Geoscan“ Elektronenstrahl-Mikrosonde mit einem Abnahmewinkel von 75° verwendet. Die Elektronenanregungsspannung betrug in jedem Fall 20 keV. Als charakteristische Strahlung und Standards dienten:

Element	Strahlung	Standard
Co	Co K α	Co
Fe	Fe K α	FeS ₂ (46,6% Fe)
Ni	Ni K α	NiAs (43,9% Ni)
As	As K α	NiAs (56,1% As)
S	S K α	FeS ₂ (53,4% S)

Das gemessene Intensitätsverhältnis von Probe und Standard ($I_{\text{Probe}}/I_{\text{Stand.}} \times 100$) wurde zunächst für den Untergrund und die Totzeit korrigiert und durch das Korrekturprogramm von Springer (1967), das die Absorption, die charakteristische und kontinuierliche Fluoreszenz und den Ordnungszahleffekt berücksichtigt, in die Konzentration übergeführt. Durch Voruntersuchungen konnte die Meßgenauigkeit auf $\pm 2\%$ abgeschätzt werden.

Es wurden Anschliffe mit relativ großen Skutteruditkristallen ausgewählt. Auf die Analyse von Skutteruditen mit optisch noch sichtbaren feinsten Verwachsungen mit anderen Arseniden wurde verzichtet, um evtl. Fehldiagnosen zu vermeiden.

Auf der Probe, dem Maschinenanschliff, wurden verschiedene Punkte ausgewählt, die, soweit es sich optisch feststellen ließ, homogenen Kristallbereichen angehörten. Wenn die Intensitätsverhältnisse an mehreren Meßpunkten in einem Anschliff für die einzelnen Elemente innerhalb der statistischen Fehlergrenze übereinstimmten, konnten sie zu einem einzigen Analysenergebnis zusammengefaßt werden.

Eine Messung begann mit der qualitativen Analyse der Probe. Dafür wurde die ausgewählte Probenstelle unter den fokussierten Elektronenstrahl gebracht und der Spektrometerkristall über den Braggsehen Winkelbereich mit einer Geschwindigkeit von 2 \ominus /min mechanisch

bewegt. So konnten Röntgenintensitäten eines in der Probe vorhandenen Elementes auf einem Schreiber registriert werden. Die Proben wurden auf folgende Elemente untersucht: Fe, Co, Ni, As, S, Bi und Sb. Es wurden nur diejenigen Elemente zur quantitativen Analyse herangezogen, deren Intensitätsverhältnis größer als 0,1 war.

Ergebnisse

In 25 Proben aus 7 verschiedenen Lagerstätten wurden ca. 200 Einzelmessungen durchgeführt, die zu 56 Analysen zusammengefaßt werden konnten. Bevorzugt wurden die klassischen Skutteruditvorkommen:

Skutterud bei Modum, Norwegen,
 Bou Azzer, Marokko,
 Cobalt District, Ontario, Kanada,
 und das Freiburger Erzrevier.

Skutterud bei Modum, Norwegen

Der Skutterudit aus Modum erwies sich bei den Untersuchungen als der homogenste und reinste hinsichtlich von Fremd Beimengungen. Jeweils 10 und 8 Punkt-messungen für die einzelnen Elemente über den ganzen Schliff zeigen gleiche Konzentrationen sowohl für die Metalle als auch für das Arsen. Die sehr geringen Schwefelgehalte von 0,3 Gew.-% im As 0228 sind unbedeutend. Fe ist in den Analysen mit max. 1,0 Gew.-%, Ni mit max. 0,5 Gew.-% beteiligt (s. Tabelle 1). Das atomare Metall-Arsenverhältnis beträgt genau 1:3,00, so daß die Stöchiometrie der theoretischen, nämlich $MeAs_3$, entspricht.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
1	0228	Intensitätsverh. (%)	22,1	1,3	0,5	82,9	0,2	100,4
		Konzentr. (Gew.-%)	19,3	1,0	0,5	79,3	0,3	
2	0232	Intensitätsverh. (%)	22,9	0,6	0,2	83,0	—	100,0
		Konzentr. (Gew.-%)	20,1	0,5	0,2	79,2		

Formel, bezogen auf 32 Atome je Molekül

		$\frac{(As + S)}{(Co + Fe + Ni)}$
0228	$(Co_{0,98}Fe_{0,05}Ni_{0,02})_{1,00}(As_{0,99}S_{0,01})_{3,00}$	3,00
0232	$(Co_{0,96}Fe_{0,03}Ni_{0,01})_{1,00}As_{3,00}$	3,00

Bou Azzer, Marokko

Ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Metallgehalte zeigen die Analysen aus Bou Azzer. Bei ihnen spielen Fe und Ni wieder eine nur sehr untergeordnete Rolle. Der Fe-Gehalt reicht von 0,5—2,6 Gew.-%, der Ni-Gehalt von 0—3,3% (s. Tabelle 2). Schwefel ist immer vorhanden mit einem Durchschnittsgehalt von 1,1 Gew.-%. Er ersetzt das Arsen, dürfte aber auch zuweilen auf Zwischengitterplätzen sitzen, da das $Me/(As + S)$ -Verhältnis von 1:2,75 bis 1:3,19 schwankt.

Tabelle 2. *Analysen aus Bou Azzer, Marokko*

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
3	11910	Intensitätsverh. (%)	20,6	0,8	2,5	81,1	1,2	100,3
		Konzentr. (Gew.-%)	18,1	0,6	2,3	77,8	1,5	
4	11910	Intensitätsverh. (%)	18,0	1,0	3,6	81,2	0,8	98,9
		Konzentr. (Gew.-%)	15,8	0,8	3,3	77,9	1,1	
5	11911	Intensitätsverh. (%)	18,5	2,9	2,9	81,6	0,7	100,4
		Konzentr. (Gew.-%)	16,2	2,3	2,7	78,3	0,9	
6	11911	Intensitätsverh. (%)	19,4	3,2	1,7	81,0	0,7	99,6
		Konzentr. (Gew.-%)	17,1	2,5	1,5	77,6	0,9	
7	11911	Intensitätsverh. (%)	19,0	3,3	1,7	81,3	0,7	99,6
		Konzentr. (Gew.-%)	16,6	2,6	1,6	77,9	0,9	
8	11912	Intensitätsverh. (%)	18,6	2,0	2,3	81,8	0,7	99,2
		Konzentr. (Gew.-%)	16,3	2,6	2,1	78,3	0,9	
9	11912	Intensitätsverh. (%)	19,5	1,7	2,3	81,9	0,8	100,1
		Konzentr. (Gew.-%)	17,1	1,4	2,1	78,4	1,1	
10	11913	Intensitätsverh. (%)	22,3	1,2	0,8	83,2	0,7	101,8
		Konzentr. (Gew.-%)	19,6	0,9	0,7	79,7	0,9	
11	11913	Intensitätsverh. (%)	23,2	0,7	0,5	81,4	1,8	102,0
		Konzentr. (Gew.-%)	20,5	0,5	0,4	78,2	2,4	
12	11914	Intensitätsverh. (%)	23,1	0,8	0,4	80,4	0,5	99,0
		Konzentr. (Gew.-%)	20,3	0,6	0,4	77,0	0,7	
13	11914	Intensitätsverh. (%)	22,7	1,4	1,4	80,5	0,5	100,1
		Konzentr. (Gew.-%)	19,9	1,1	1,3	77,2	0,6	
14	11915	Intensitätsverh. (%)	21,0	1,4	1,4	81,5	0,6	99,5
		Konzentr. (Gew.-%)	18,4	1,4	1,3	78,0	0,7	
15	11915	Intensitätsverh. (%)	21,4	1,3	1,1	80,9	1,1	99,8
		Konzentr. (Gew.-%)	18,8	1,0	1,0	77,6	1,4	
16	11915	Intensitätsverh. (%)	22,6	1,0	—	78,5	2,1	98,9
		Konzentr. (Gew.-%)	20,0	0,8	—	75,4	2,7	

Formel, bezogen auf 32 Atome je Molekül

 $\frac{(\text{As} + \text{S})}{(\text{Co} + \text{Fe} + \text{Ni})}$

3	11910	$(\text{Co}_{0,86}\text{Fe}_{0,02}\text{Ni}_{0,11})_{0,99}(\text{As}_{0,96}\text{S}_{0,04})_{3,01}$	3,04
4	11910	$(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,04}\text{Ni}_{0,16})_{0,96}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{3,04}$	3,19
5	11911	$(\text{Co}_{0,76}\text{Fe}_{0,11}\text{Ni}_{0,13})_{1,01}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{2,99}$	2,96
6	11911	$(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,13}\text{Ni}_{0,07})_{1,01}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{2,99}$	2,95
7	11911	$(\text{Co}_{0,79}\text{Fe}_{0,13}\text{Ni}_{0,08})_{1,00}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{3,00}$	3,00
8	11912	$(\text{Co}_{0,81}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,11})_{0,96}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{3,04}$	3,16
9	11912	$(\text{Co}_{0,83}\text{Fe}_{0,07}\text{Ni}_{0,10})_{0,98}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{3,02}$	3,08
10	11913	$(\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,03})_{0,99}(\text{As}_{0,97}\text{S}_{0,03})_{3,01}$	3,01
11	11913	$(\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,03}\text{Ni}_{0,02})_{0,98}(\text{As}_{0,93}\text{S}_{0,07})_{3,02}$	3,07
12	11914	$(\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,03}\text{Ni}_{0,02})_{1,03}(\text{As}_{0,98}\text{S}_{0,02})_{2,97}$	2,90
13	11914	$(\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,06})_{1,07}(\text{As}_{0,98}\text{S}_{0,02})_{2,93}$	2,75
14	11915	$(\text{Co}_{0,88}\text{Fe}_{0,06}\text{Ni}_{0,06})_{1,00}(\text{As}_{0,98}\text{S}_{0,02})_{3,00}$	3,00
15	11915	$(\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{0,05}\text{Ni}_{0,05})_{0,99}(\text{As}_{0,96}\text{S}_{0,04})_{3,01}$	3,05
16	11915	$(\text{Co}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_{0,98}(\text{As}_{0,92}\text{S}_{0,08})_{3,02}$	3,08

Kerr Lake, Cobalt-District, Ontario, Kanada

Die Skutterudite aus dem Cobalt-District entsprechen im großen und ganzen der Zusammensetzung derer aus Bou Azzer, Marokko. Unter dem Mikroskop ist eine innige Verwachsung mit den Diarseniden Löllingit und Rammelsbergit und dem Rotnickelkies zu beobachten.

Auch ist der Skutterudit z. T. durch Gangart zonar verdrängt, wobei nur die Co-reichen Glieder bestehenbleiben (Ramdohr, 1960). Eisen und Nickel treten stark zurück. Wenn Schwefel vorhanden ist, vertritt es nur bis max. 0,5 Gew.-% das Arsen.

Tabelle 3. *Analysen aus Kerr Lake, Cobalt-District, Ontario, Kanada*

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
17	48-2	Intensitätsverh. (%)	20,8	1,7	1,9	82,6	—	100,2
		Konzentr. (Gew.-%)	18,2	1,3	1,8	78,9	—	
18	2847	Intensitätsverh. (%)	19,3	2,4	0,2	82,4	0,2	100,3
		Konzentr. (Gew.-%)	16,9	1,9	0,2	78,9	0,3	
19	2857	Intensitätsverh. (%)	15,0	4,1	5,4	82,7	0,2	101,0
		Konzentr. (Gew.-%)	13,1	3,2	5,0	79,4	0,3	
20	2849	Intensitätsverh. (%)	20,6	3,3	—	82,1	0,4	99,6
		Konzentr. (Gew.-%)	18,1	2,6	—	78,4	0,5	
21	2859	Intensitätsverh. (%)	20,2	1,6	1,9	82,6	—	99,8
		Konzentr. (Gew.-%)	17,7	1,2	1,7	79,2	—	
22	2850	Intensitätsverh. (%)	21,2	2,4	0,5	81,7	0,3	99,7
		Konzentr. (Gew.-%)	18,7	1,9	0,4	78,3	0,4	
23	2860	Intensitätsverh. (%)	19,9	1,8	2,3	83,5	—	100,3
		Konzentr. (Gew.-%)	17,4	1,4	1,9	79,6	—	
24	2860	Intensitätsverh. (%)	19,3	2,1	2,0	82,4	0,3	99,6
		Konzentr. (Gew.-%)	17,0	1,7	1,9	79,0	0,3	
25	2862	Intensitätsverh. (%)	21,9	1,1	0,9	83,1	—	100,2
		Konzentr. (Gew.-%)	19,2	0,9	0,8	79,3	—	
Formel, bezogen auf 32 Atome je Molekül							(As + S)	
							(Co + Fe + Ni)	
17	48-2	$(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,07}\text{Ni}_{0,08})_{1,03}\text{As}_{2,97}$					2,90	
18	2847	$(\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{Ni}_{0,10})_{1,00}(\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,01})_{3,00}$					2,99	
19	2847	$(\text{Co}_{0,61}\text{Fe}_{0,16}\text{Ni}_{0,23})_{1,02}(\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,01})_{2,98}$					2,92	
20	2849	$(\text{Co}_{0,87}\text{Fe}_{0,13})_{1,00}(\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,01})_{3,00}$					3,00	
21	2859	$(\text{Co}_{0,86}\text{Fe}_{0,06}\text{Ni}_{0,08})_{1,00}\text{As}_{3,00}$					3,00	
22	2850	$(\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,02})_{1,01}(\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,01})_{2,99}$					2,95	
23	2860	$(\text{Co}_{0,83}\text{Fe}_{0,07}\text{Ni}_{0,10})_{1,00}\text{As}_{3,00}$					3,00	
24	2860	$(\text{Co}_{0,82}\text{Fe}_{0,09}\text{Ni}_{0,09})_{0,99}(\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,013,01})$					3,05	
25	2862	$(\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,04}\text{Ni}_{0,04})_{1,00}\text{As}_{3,00}$					3,00	

Vergleicht man diese Analysenwerte mit denen aus der Arbeit von Klemm (1965), so ist eine Diskrepanz offensichtlich. Klemm erhält in seinen Analysen aus dem Cobalt-District sehr viel höhere Fe-Gehalte, und seine Me/As-Verhältnisse

streuen in einem sehr viel größeren Bereich [zwischen 1:1,90 und 1:3,30 (s. Abb. 2a)], wobei der Hauptanteil unter 1:2,60 liegt.

Es handelt sich hier offenbar um Gemenge, deren Löllingit-Safflorit-Anteile mit in die Meßergebnisse eingegangen sind und so jeweils eine Senkung des Me/As-Verhältnisses verursacht haben.

Freiberger Erzrevier

Von echten Mischkristallen in einem Existenzfeld ganz bestimmter Ausdehnung kann man bei den Skutteruditen aus dem Freiberger Erzrevier sprechen. Die Diadochie zwischen Co und Ni ist beinahe vollständig. Der Gehalt an Co bewegt sich zwischen 0,1 und 18 Gew.-%. Ni ist als Ersatz für Co von 20,6—2,2 Gew.-% vertreten. Dieser hohe Ni-Gehalt in verschiedenen Proben, den auch schon Klemm (1965) in Skutteruditen aus Schneeberg/Sachsen und Bergen/Vogtland analysiert hat, scheint die Annahme der Existenz eines Ni-Skutterudites erneut zu rechtfertigen.

Tabelle 4. *Analysen aus dem Freiberger Erzrevier, Sachsen*

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
26	12166	Intensitätsverh. (%)	9,1	8,2	6,3	81,5	0,8	99,8
		Konzentr. (Gew.-%)	8,0	6,5	5,9	78,3	1,1	
27	12166	Intensitätsverh. (%)	5,1	6,2	11,9	81,4	1,0	100,1
		Konzentr. (Gew.-%)	4,5	4,9	10,1	98,3	1,3	
28	12166	Intensitätsverh. (%)	0,1	—	22,3	83,5	—	101,1
		Konzentr. (Gew.-%)	0,1	—	20,6	80,4	—	
29	12167	Intensitätsverh. (%)	9,2	5,4	8,8	77,5	2,4	98,5
		Konzentr. (Gew.-%)	8,1	4,2	8,3	74,8	3,1	
30	12167	Intensitätsverh. (%)	3,8	2,1	16,9	79,3	1,1	98,6
		Konzentr. (Gew.-%)	3,3	1,6	15,8	76,5	1,4	
31	12167	Intensitätsverh. (%)	11,6	5,5	7,7	77,4	2,1	99,4
		Konzentr. (Gew.-%)	10,2	4,4	7,3	74,8	2,7	
32	12167	Intensitätsverh. (%)	4,1	7,2	11,6	78,7	2,0	98,8
		Konzentr. (Gew.-%)	3,6	5,7	10,9	76,0	2,6	
33	12168	Intensitätsverh. (%)	18,4	5,8	2,3	78,5	1,4	99,8
		Konzentr. (Gew.-%)	16,3	4,7	2,2	75,5	1,8	
34	12168	Intensitätsverh. (%)	20,1	1,5	4,5	77,7	2,2	101,3
		Konzentr. (Gew.-%)	17,9	1,2	4,2	75,1	2,9	
35	12168	Intensitätsverh. (%)	18,5	1,3	5,5	78,7	1,9	101,0
		Konzentr. (Gew.-%)	16,4	1,0	5,1	76,0	2,5	
36	12169	Intensitätsverh. (%)	10,3	1,9	12,1	78,9	1,8	100,4
		Konzentr. (Gew.-%)	9,0	1,5	11,3	76,3	2,3	
37	12169	Intensitätsverh. (%)	4,2	1,5	17,3	80,3	0,9	99,4
		Konzentr. (Gew.-%)	3,6	1,1	16,1	77,5	1,1	
38	12169	Intensitätsverh. (%)	8,7	2,6	12,2	79,8	1,3	99,4
		Konzentr. (Gew.-%)	7,5	2,0	11,3	76,9	1,7	
39	12170	Intensitätsverh. (%)	5,7	1,2	17,0	79,7	1,2	100,5
		Konzentr. (Gew.-%)	5,0	0,9	15,9	77,1	1,6	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
40	12170	Intensitätsverh. (%)	9,3	2,1	12,0	78,3	1,7	98,7
		Konzentr. (Gew.-%)	8,1	1,6	11,2	75,6	2,2	
41	12170	Intensitätsverh. (%)	7,5	0,8	14,3	78,4	1,9	98,6
		Konzentr. (Gew.-%)	6,5	0,6	13,3	75,8	2,4	
42	12164	Intensitätsverh. (%)	14,5	2,7	5,9	76,3	3,6	99,0
		Konzentr. (Gew.-%)	12,9	2,1	5,5	73,9	4,6	
43	12164	Intensitätsverh. (%)	15,6	3,3	4,9	75,8	3,7	99,2
		Konzentr. (Gew.-%)	13,9	2,6	4,6	73,4	4,7	
44	38-1	Intensitätsverh. (%)	7,2	0,3	15,8	82,9	0,2	101,0
		Konzentr. (Gew.-%)	6,2	0,2	14,6	79,7	0,3	
45	38-1	Intensitätsverh. (%)	13,7	4,7	5,6	82,8	0,5	100,9
		Konzentr. (Gew.-%)	11,9	3,7	5,2	79,4	0,7	
46	38-1	Intensitätsverh. (%)	11,1	3,9	8,0	82,5	0,5	100,0
		Konzentr. (Gew.-%)	9,6	3,1	7,4	79,2	0,7	
47	38-14	Intensitätsverh. (%)	13,6	3,8	5,6	81,1	0,6	98,4
		Konzentr. (Gew.-%)	11,9	3,0	5,1	77,7	0,7	
48	38-14	Intensitätsverh. (%)	12,2	4,2	6,7	81,7	0,5	99,2
		Konzentr. (Gew.-%)	10,7	3,3	6,2	78,3	0,7	
49	38-14	Intensitätsverh. (%)	10,3	3,7	10,1	81,5	0,3	99,9
		Konzentr. (Gew.-%)	8,9	2,9	9,4	78,3	0,4	

Formel, bezogen auf 32 Atome je Molekül $\frac{(As + S)}{(Co + Fe + Ni)}$

26	12166	$(Co_{0,38}Fe_{0,33}Ni_{0,29})_{0,99}(As_{0,97}S_{0,03})_{3,01}$	3,06
27	12166	$(Co_{0,22}Fe_{0,25}Ni_{0,53})_{0,98}(As_{0,96}S_{0,04})_{3,02}$	3,09
28	12166	$(Co_{0,01}Ni_{0,99})_{0,99}As_{3,01}$	3,04
29	12167	$(Co_{0,35}Fe_{0,21}Ni_{0,40})_{0,98}(As_{0,92}S_{0,08})_{3,02}$	3,09
30	12167	$(Co_{0,18}Fe_{0,08}Ni_{0,76})_{1,00}(As_{0,96}S_{0,04})_{3,00}$	3,00
31	12167	$(Co_{0,46}Fe_{0,21}Ni_{0,33})_{1,03}(As_{0,92}S_{0,08})_{2,97}$	2,88
32	12167	$(Co_{0,18}Fe_{0,29}Ni_{0,53})_{0,97}(As_{0,93}S_{0,07})_{3,03}$	3,15
33	12168	$(Co_{0,71}Fe_{0,19}Ni_{0,10})_{1,07}(As_{0,95}S_{0,05})_{2,93}$	2,75
34	12168	$(Co_{0,76}Fe_{0,05}Ni_{0,19})_{1,07}(As_{0,92}S_{0,08})_{2,93}$	2,75
35	12168	$(Co_{0,73}Fe_{0,05}Ni_{0,22})_{1,04}(As_{0,93}S_{0,07})_{2,96}$	2,86
36	12169	$(Co_{0,41}Fe_{0,07}Ni_{0,52})_{1,02}(As_{0,94}S_{0,06})_{2,98}$	2,91
37	12169	$(Co_{0,17}Fe_{0,06}Ni_{0,77})_{1,00}(As_{0,97}S_{0,03})_{3,00}$	3,00
38	12169	$(Co_{0,36}Fe_{0,10}Ni_{0,54})_{1,00}(As_{0,95}S_{0,05})_{3,00}$	3,01
39	12170	$(Co_{0,25}Fe_{0,04}Ni_{0,73})_{1,02}(As_{0,95}S_{0,05})_{2,98}$	2,91
40	12170	$(Co_{0,39}Fe_{0,08}Ni_{0,53})_{1,00}(As_{0,94}S_{0,06})_{3,00}$	3,02
41	12170	$(Co_{0,32}Fe_{0,03}Ni_{0,65})_{0,97}(As_{0,93}S_{0,07})_{3,03}$	3,11
42	12164	$(Co_{0,62}Fe_{0,11}Ni_{0,27})_{0,95}(As_{0,87}S_{0,13})_{3,05}$	3,21
43	12164	$(Co_{0,65}Fe_{0,13}Ni_{0,22})_{0,97}(As_{0,87}S_{0,13})_{3,03}$	3,12
44	38-1	$(Co_{0,26}Fe_{0,13}Ni_{0,63})_{1,02}(As_{0,92}S_{0,08})_{2,98}$	2,91
45	38-1	$(Co_{0,56}Fe_{0,19}Ni_{0,25})_{1,00}(As_{0,98}S_{0,02})_{3,00}$	3,02
46	38-1	$(Co_{0,47}Fe_{0,16}Ni_{0,37})_{0,97}(As_{0,98}S_{0,02})_{3,03}$	3,12
47	38-14	$(Co_{0,59}Fe_{0,16}Ni_{0,25})_{0,98}(As_{0,98}S_{0,02})_{3,02}$	3,09
48	38-14	$(Co_{0,52}Fe_{0,17}Ni_{0,31})_{0,98}(As_{0,98}S_{0,02})_{3,02}$	3,07
49	38-14	$(Co_{0,42}Fe_{0,14}Ni_{0,44})_{1,02}(As_{0,99}S_{0,01})_{2,98}$	2,91

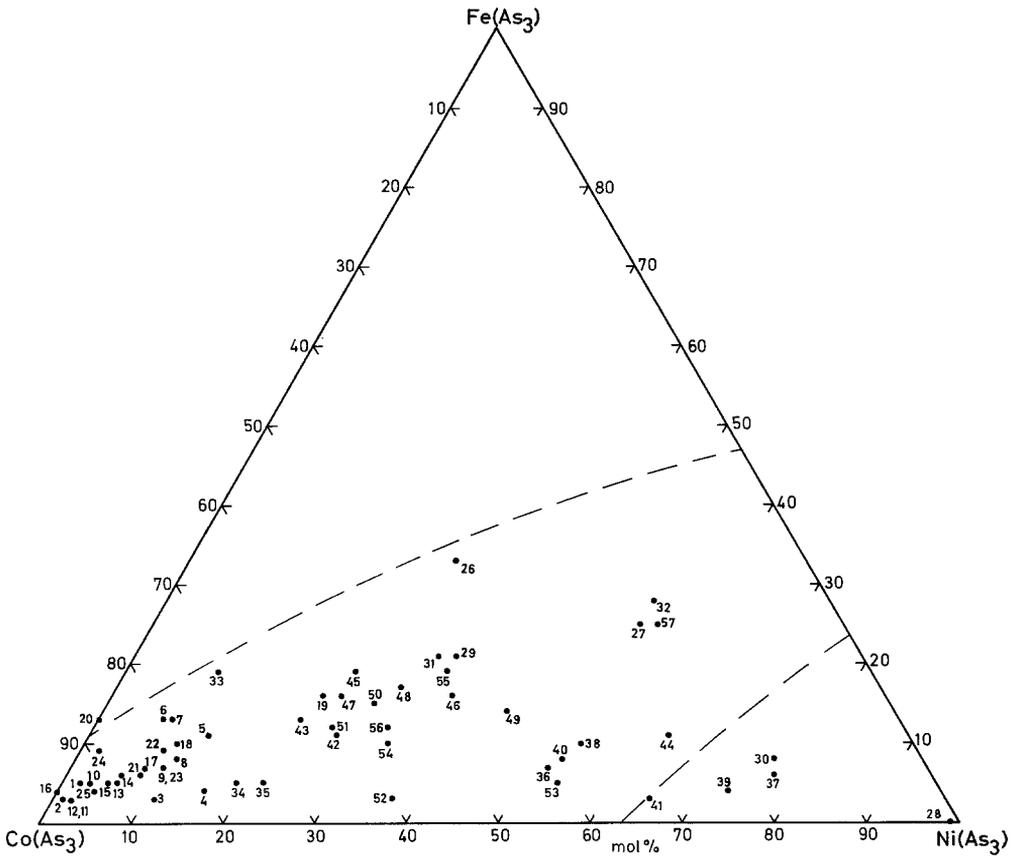


Abb. 1. Mikroanalytisch ermittelte Zusammensetzung der Skutterudite. [Gestrichelte Linien: Mischkristallfeld der synthetischen Skutterudite von Roseboom (1962)]

Die Skutterudite aus Freiberg enthalten immer Schwefel, der anstelle von Arsen tritt. Bis max. 4,7 Gew.-% S sind analysiert worden. Die Tatsache, daß das Metall: (Arsen + Schwefel)-Verhältnis dieser S-haltigen Skutterudite bei über 1:3,00 lag, läßt vermuten, daß in der Elementarzelle des Skutterudites S-Atome zusätzlich auf Zwischengitterplätzen gelagert sind.

Die M/As-Verhältnisse der anderen Analysen des Freiburger Reviers bewegen sich innerhalb der Fehlergrenze mit Ausnahme des Skutterudits von Annaberg (AS 12168, Tabelle 4). Schon mikroskopisch hebt sich dieser von den übrigen Skutteruditen ab. Auffallend ist seine relativ hohe Anisotropie. Mit dem gleichfalls auftretenden Safflorit ist er sehr leicht zu verwechseln und von diesem nur bei +Nicols zu unterscheiden. Ob es sich hier um einen beginnenden Zerfall des Skutterudits in das Diarsenid Safflorit handelt, wie es Tölle (1964) durch Temperungsversuche zu erklären sucht, muß dahingestellt bleiben.

Submikroskopische Verwachsungen mit Sulfoarseniden sind ebenfalls nicht auszuschließen, da die Gew.-%-Summe der Metalle mit ca. 23% außergewöhnlich hoch liegt.

Verschiedene Lagerstätten

Neben den eben beschriebenen Skutteruditen konnten noch von 3 anderen Lagerstätten Analysen erstellt werden. Besonders fiel der Skutterudit von Cordoba (AS 1792) auf, der anisotrop ist und sich bei der Mikroanalyse durch einen bis max. 4 Gew.-% reichenden Schwefelgehalt auszeichnet. Aus den Intensitätsverhältnissen von As und S geht eindeutig hervor, daß eine Substitution von As durch S stattfindet. Im Mischkristallfeld liegen die Metalle im mittleren Bereich der Freiburger Skutterudite (Abb. 1).

Enge Verwachsungen mit den Diarseniden zeigen die Skutterudite aus Münden bei Nentershausen (AS 11918 und 11925). Sie treten im Vergleich zu den anderen Mineralien stark zurück und sind nur an einzelnen Stellen zu beobachten. In analytischer Hinsicht zeigen sie keine Besonderheiten.

Tabelle 5. *Analysen aus Cordoba, Spanien (AS1792), Gr. Münden, Nentershausen (AS 11918 und 11925) und Zalesi bei Jesenik, CSSR (AS 11903)*

Lfd. Nr.	AS-Nr.		Co	Fe	Ni	As	S	Summe
50	11918	Intensitätsverh. (%)	12,8	3,5	6,2	83,1		
		Konzentr. (Gew.-%)	11,1	2,8	5,7	79,4		99,0
51	11918	Intensitätsverh. (%)	14,2	2,9	5,6	83,0		
		Konzentr. (Gew.-%)	12,3	2,3	5,1	79,4		99,1
52	11925	Intensitätsverh. (%)	15,5	0,8	8,6	83,0	0,1	
		Konzentr. (Gew.-%)	13,1	0,6	7,9	79,6	0,2	101,4
53	11903	Intensitätsverh. (%)	10,4	1,3	12,8	80,2	1,3	
		Konzentr. (Gew.-%)	9,1	1,0	12,0	77,4	1,7	101,2
54	1792	Intensitätsverh. (%)	14,1	2,6	7,4	77,3	2,5	
		Konzentr. (Gew.-%)	12,5	2,1	7,5	74,8	3,3	99,6
55	1792	Intensitätsverh. (%)	11,1	4,9	7,7	78,5	1,7	
		Konzentr. (Gew.-%)	9,7	3,8	7,2	75,7	2,2	98,6
56	1792	Intensitätsverh. (%)	13,9	3,0	7,1	76,3	3,1	
		Konzentr. (Gew.-%)	12,3	2,4	6,6	73,9	3,0	99,2
Formel, bezogen auf 32 Atome je Molekül								$\frac{(As + S)}{(Co + Fe + Ni)}$
50	11918	$(Co_{0,56}Fe_{0,15}Ni_{0,29})_{0,96}As_{3,04}$						3,17
51	11918	$(Co_{0,62}Fe_{0,12}Ni_{0,26})_{0,96}As_{3,04}$						3,15
52	11925	$(Co_{0,60}Fe_{0,03}Ni_{0,37})_{1,03}(As_{0,99}S_{0,01})_{2,97}$						2,89
53	11903	$(Co_{0,41}Fe_{0,05}Ni_{0,54})_{1,03}(As_{0,95}S_{0,05})_{2,97}$						2,88
54	1792	$(Co_{0,57}Fe_{0,10}Ni_{0,33})_{1,00}(As_{0,91}S_{0,09})_{3,00}$						3,00
55	1792	$(Co_{0,46}Fe_{0,19}Ni_{0,35})_{0,99}(As_{0,94}S_{0,06})_{3,01}$						3,02
56	1792	$(Co_{0,57}Fe_{0,12}Ni_{0,31})_{0,99}(As_{0,89}S_{0,11})_{3,01}$						3,04

Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der vorliegenden Mikrosondenanalysen läßt sich feststellen, daß die natürlichen Skutterudite Mischkristalle von Co, Fe und Ni bilden, die in einem abgegrenzten Bereich liegen. Das Mischkristallfeld, das Roseboom (1962) an synthetisierten Skutteruditen bei 600 und 800° C experimentell ermittelte, gilt

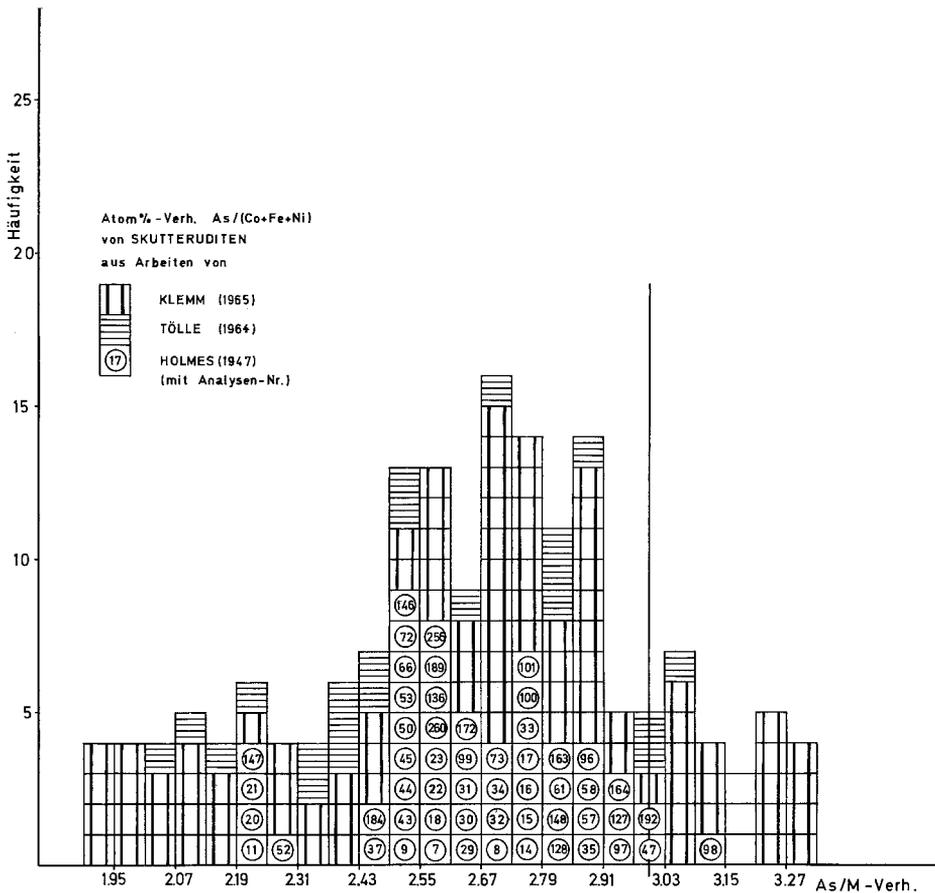


Abb. 2a

weitgehend auch für die natürlichen Skutterudite, die sicher bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurden, erfährt jedoch eine Erweiterung durch die in dieser Arbeit festgestellte Mischbarkeit von Kobalt und Nickel bis 99 Mol-% NiAs_3 .

Die im Dreieckdiagramm (Abb. 1) wiedergegebenen Analysen stehen im Widerspruch zu denen, die Klemm (1965) ermittelt hat. Seine Analysen zeigen eine sehr viel größere Streuung in den Metallwerten von Co, Ni und Fe (bis 80 Mol-% FeAs_3 kann der Skutterudit enthalten) und hohe Schwankungen im Metall/Arsen-Verhältnis von 1:1,9 bis 1:3,3 mit einem Maximum bei ungefähr 1:2,7.

Diese Abweichungen und die hohen Schwankungen lassen sich vielleicht erklären einmal durch die Anwendung einer Korrekturmethode, die noch unvollständig und ungenau war ($\frac{2}{3}$ aller Analysen zeigen Summenwerte < 95 Gew.-%), zum anderen durch unreines Analysenmaterial, das Verwachsungen mit Diarseniden und/oder Sulfoarseniden im Mikrobereich zeigt.

Hier liegen die großen Vorteile der Verwendung der Elektronenstrahl-Mikrosonde als Analysengerät für kleinste Bereiche.

Dem Histogramm Abb. 2a wurde ein anderes gegenübergestellt, Ab. 2b, das die Schwankung der in dieser Arbeit ermittelten Arsen/Metall-Atomprozent-Verhältnisse der Skutterudite zeigt. Das Verhältnis variiert zwischen 2,75 und 3,25, wobei 68,3% aller Analysen um den Mittelwert 3,00 und innerhalb der Grenzen $3,00 \pm 0,11$ liegen, was der theoretischen Zusammenstellung von (Co, Ni, Fe) (As, S)₃ entspricht. Das Arsen kann durch max. 4,5 Gew.-% S ersetzt werden, und einige Analysen lassen vermuten, daß auch Metallatome anstelle von Arsen treten, wie es Radeliffe (1968) auf Grund seiner strukturellen Untersuchungen wahrscheinlich machte.

Die Zusammensetzung der untersuchten natürlichen Skutterudite läßt sich mit den synthetischen Produkten von Roseboom (1962) vergleichen, der für die reinen Co-Skutterudite ein Co/As-Verhältnis von 1:2,95 bis 1:2,97 ermittelte.

Danksagung. Der Verf. möchte Frau Prof. D. Schachner herzlich danken für die Förderung dieser Arbeit, die im Rahmen einer Dissertation entstand, ferner für die Erlaubnis, Sammlungsmaterial des Institutes zu benutzen. Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Springer gilt mein Dank für die Einführung in die Mikrosondentechnik. Herrn Priv.-Doz. Dr. D. D. Klemm am Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München bin ich für die freundliche Überlassung einiger Anschliffe dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich zu Dank verpflichtet für die Erlaubnis, die von ihr zur Verfügung gestellte Elektronenstrahl-Mikrosonde benutzen zu dürfen.

Literatur

- Holmes, R. J.: Higher minerals arsenides of Co, Fe, and Ni. Bull. Geol. Soc. Am. **58**, 299—392 (1947).
- Klemm, D. D.: Untersuchung mit der Elektronenmikrosonde über die natürlichen Mischkristallbereiche der Skutterudite. Beitr. Mineral. Petrog. **11**, 322—333 (1965).
- Radeliffe, D.: Structural Formula and Composition of Skutterudite. Can. Mineralogist **9**, 559—563 (1968).
- Ramdohr, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin: Akademie-Verlag 1960.
- Roseboom, E. H.: Skutterudites (Co, Ni, Fe)As_{3-x}: Composition and cell dimensions. Am. Mineralogist **47**, 310—327 (1962).
- Rosner, B.: Mikrosonden-Untersuchungen an natürlichen Mineralien der Reihen Arsenkies-Kobaltglanz-Gersdorffit und Löllingit-Safflorit-Rammelsbergit sowie der Gruppe der Skutterudite. Dissertation, TH Aachen, 1969, 85 S.
- Springer, G.: Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Fortschr. Mineral. **45**, 103—124 (1967).
- Tölle, H.: Chemismus und genetische Stellung des Skutterudits in der quarzig-arsenidischen Abfolge der Bi-Co-Ni-Formation des Schneeberger Lagerstättenreviers. Freiburger Forschungsh. C **171**, 103 S. (1964).

Bernhard Rosner
 Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre
 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
 D-5100 Aachen, Wüllnerstr. 2