

**DER ALBANISCHE MIRDITA-OPHIOLITH UND SEINE  
PGE-ANREICHERUNGEN**

von

**K.P. Burgath**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)  
Stilleweg 2, D-30655 Hannover  
E-Mail Adresse: k.burgath@bgr.hannover.de

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft  
gehalten am 20. Oktober 1998 in Wien und am 21. Oktober 1998 in Salzburg

**Zusammenfassung**

Der östliche Bereich des Mirdita-Ophioliths in Albanien ist durch Anreicherungen von Platingruppenelementen (PGE) gekennzeichnet, welche in vier Niveaus der Ophiolith-”Pseudostratigraphie” konzentriert sind: in Chromititen des tieferen und höheren Mantelbereiches (Niveaus 1 und 2), in der Mantel-Kruste-Übergangszone (Niveau 3) und in ”finalen” Cr-reichen Chromititen der oberen ultramafischen Kumulatzone (Niveau 4).

Das Verhältnis  $\Sigma \text{Pt}+\text{Pd}+\text{Rh} / \Sigma \text{Os}+\text{Ir}+\text{Ru}$  steigt von Werten  $< 1$  (tiefstes Niveau) auf Werte  $> 40$  im höchsten Niveau an. Die größten Anreicherungen treten in den Niveaus 3 (Vorkommen Krasta mit Pd-Gehalten bis zu 6 ppm in Pentlandit-führendem Dunit) und 4 auf (Vorkommen Bregu i Bibes mit Pt-Konzentrationen bis 25 ppm in Orthopyroxen-Chromitit).

Die Pd-Gehalte in Krasta sind vermutlich in Basismetallsulfiden gebunden (nach PIXE-Untersuchungen aber offenbar nicht in Pentlandit), während die Pt-Gehalte in Bregu i Bibes durch eigene PGM repräsentiert sind. Das Vorherrschen von Ir-armem  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (hauptsächlich als Einschlüsse in Chromit) in Bregu i Bibes zeigt an, daß die Entstehung dieser Mineralisation auf eine S-arme Schmelze unter oszillierendem Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen ist: frühe Entfernung des Ir aus dem System bei steigender  $f\text{O}_2$  (vermutlich in Verbindung mit der Entstehung der Mantel-Chromitite), Anreicherung des Pt in der Schmelze und Ausfällung bei erneutem Anstieg der  $f\text{O}_2$  mit Ausfällung der ”finalen” Chromitite in der ultramafischen Kumulatfolge.

Die Assoziation von chromreichen Chromiten mit Pt-Mineralen in Bregu i Bibes (Lagerstätteninhalt überschlägig auf 10–15 t Pt berechnet) eignet sich für einen selektiven Kleinbergbau auf kooperativer Basis. Die Entwicklung der PGE-Verteilung im Mirdita-Ophiolith und die Untersuchungsergebnisse aus Bregu i Bibes weisen ferner darauf hin, daß hier ein grundsätzliches Entwicklungsprinzip vorliegt, das neue Prospektionsperspektiven für PGE auch in anderen ”Supra-Subduktions”-Ophiolithen eröffnen könnte. Über erste positive Hinweise in anderen Balkan-Ophiolithen wird berichtet.

## Summary

The eastern part of the Mirdita ophiolite in Albania is characterized by concentrations of platinum-group elements (PGE) in four levels of the ophiolite "pseudostratigraphy": in chromitites of the lower and upper part of the mantle section (levels 1 and 2), in the mantle-crust transition zone (level 3) and in the uppermost chromitites of the cumulate sequence (level 4). The ratio of (Pt+Pd+Rh) to (Os+Ir+Ru) increases strongly from the lowermost to the uppermost level (from  $< 1$  to  $> 40$ ). The most important concentrations are in level 3 (occurrence of Krasta with Pd contents up to 6 ppm in pentlandite-bearing chromitiferous dunite) and in level 4 (occurrence of Bregu i Bibes with Pt contents up to 25 ppm in orthopyroxene chromitite).

The Pd content in Krasta is probably incorporated in BMS (but obviously, after PIXE results, not in pentlandite!). The Pt content in Bregu i Bibes, on the contrary, is represented by discrete PGM (mainly inclusions of Ir-poor  $Pt_3Fe$  in chromite). This indicates a formation from a sulfur-poor melt under oscillating  $fO_2$ : previous elimination of Ir at increasing  $fO_2$  from the system (probably connected with the formation of chromitites in the mantle section), progressive enrichment of Pt in the residual melt and precipitation in the course of a new increase of  $fO_2$  and formation of the chromitites in the ultramafic cumulate sequence.

The association of Cr-rich chromite and Pt-dominated PGM in Bregu i Bibes is suitable for small-scale mining on a cooperative base (Pt tonnage estimated at 10-15 tons). The distribution of PGE in the Mirdita ophiolite and the results from the investigation in Bregu i Bibes indicate a fundamental principle of evolution and point at similar possibilities of PGE enrichment in other ophiolites of the "supra-subduction"-type. First positive indications from ophiolites of the Balkan region are presented.

## Einführung

Ophiolithe sind – im Vergleich zu schichtigen Intrusionen (Beispiele: Bushveld, Stillwater) – im allgemeinen arm an Platingruppenelementen (PGE). Das Chondrit-normierte PGE-Spektrum der Ophiolithe (Beispiel Türkei; PAGE et al., 1984) zeigt außerdem, daß die Elemente Pt, Pd und Rh (PPGE) noch stärker als Ru, Os und Ir (IPGE) abgereichert sind ( $\Sigma PPGE_{CN} / \Sigma IPGE_{CN} < 0.2$ ; vgl. Beispiele ostmediterraner Ophiolithe in LORD, 1991). Variationen der PGE-Gehalte in den verschiedenen Gesteinen einer Ophiolith-Sequenz zeigen ferner, daß offenbar eine Fraktionierung der IPGE in früh ausgeschiedenen Chromititen innerhalb des unteren Abschnitts ("refraktärer Mantel") erfolgt, während die PPGE in der Restschmelze verbleiben und im oberen Abschnitt undeformierte ultramafische Kumulate und Gabbros leicht angereichert werden (OSHIN & CROCKET, 1982).

Zu den wenigen Ophiolithen weltweit mit deutlicher Anreicherung der PPGE (Acoje-Abschnitt im Zambales-Ophiolith, Philippinen; ORBERGER et al., 1988; Teile des Shetland-Ophioliths; PRICHARD et al., 1986; Pirogues-Zone im New Caledonia-Ophiolith; AUGE & MAURIZOT, 1995) gehören auch Teile des Mirdita-Ophioliths in Albanien (ÇINA, 1989).

Dieses Gebiet und seine PGE-Mineralisationen werden im folgenden charakterisiert.

## Bau und Entwicklung des Mirdita-Ophioliths

Der Mirdita-Ophiolith bildet als "interner" (östlicher) Teil, zusammen mit einem westlich vorgelagerten Sedimentstreifen ("externer" Teil) die geologische GroÙeinheit der "Albaniden". Die Albaniden nehmen den albanischen Teil einer Zone ein, die sich in südöstlicher Richtung von Bosnien-Herzegowina über Montenegro und Albanien bis nach Attika in Griechenland erstreckt. Die Albaniden werden im Osten – getrennt durch die Ophiolith-reiche Vardar-Zone – von den Dinariden flankiert. Zwischen den Albaniden und der Vardar-Zone ist noch der "Korabi-Pelagonische Zwischenblock" eingeschaltet. Im Westen werden die (externen) Albaniden durch die Apulische Platte begrenzt (Abbildung 1).

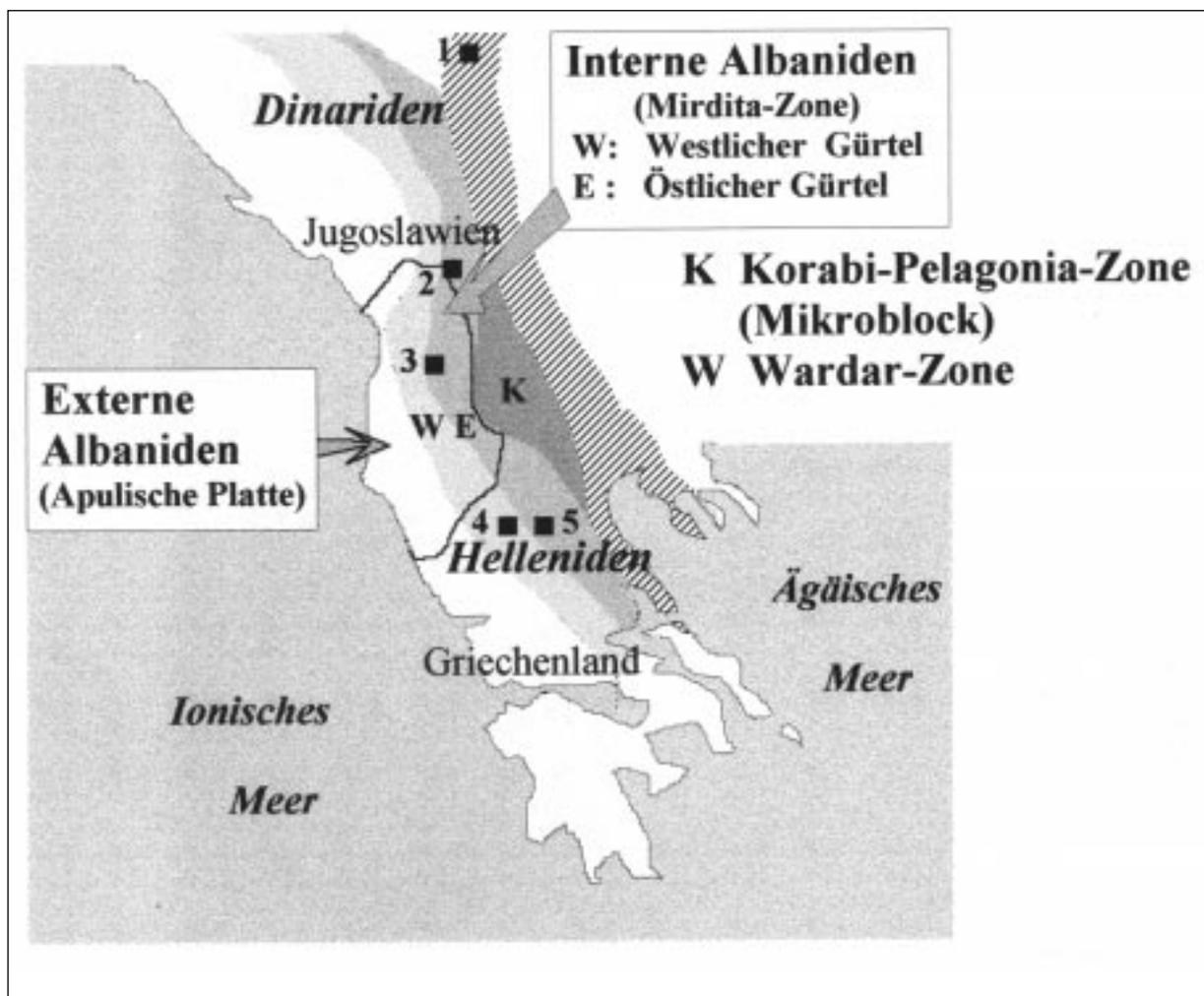


Abbildung 1

Geologische GroÙeinheiten der westlichen Balkan-Halbinsel. 1-5: PGE-Anreicherungen in Ophiolithen. 1: Veluçe-Komplex, Jugoslawien (Pt); 2: Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien (Pt); 3: Krasta, Qaf Dardhe und Cerruja, Bulqiza-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien (Pd, Pt); 4: Korydallos, Pindos-Ophiolith, Griechenland (Pt); 5: Chromion, Vourinos-Ophiolith, Griechenland (Pt).

Die Entwicklung der Albaniden ist in mehreren Abschnitten erfolgt (ausführliche Darstellungen in KODRA et al., 1995, 1996):

#### Mitteltrias (Ladin) bis Obertrias

Bildung von Grabenstrukturen und Becken in der Kontinentalkruste zwischen der Gjallika-Plattform (im Osten) und der Hajmali-Plattform (im Westen). Am Grabenrand (sub-)alkalischer Magmatismus in Verzahnung mit Sedimenten.

#### Obertrias bis Mitteljura

Ausweitung der pelagischen Beckenzone bis zur Ausbildung eines "Mirdita-Ozeans" mit unterlagernder ozeanischer Kruste des MOR-Typs. Wenig später Entwicklung einer longitudinalen Transform-Störung und intramarine Subduktion gegen Ost (oder West ?) sowie "Forearc-Spreading": Entwicklung einer ozeanischen Kruste des Typs "Supra-Subduktion" mit Inselbogen-Tholeiiten (IAT).

#### Mitteljura (Bathonium/Callovium)

Bedeckung der westlichen und östlichen Ozeanboden-Vulkanite mit Radiolariten

#### Spätjura bis Unterkreide

Entstehung des Mirdita-Ophioliths: Schließung des Mirdita-Ozeans und Doppelvergenz der Ozeankruste auf die Kontinentalränder (im Westen: Adriatische Platte, im Osten: Rhodopen); Obduktionsmetamorphose mit Entwicklung von "metamorphic soles" an der Basis der Ophiolithschuppen (zeitlicher Rahmen: nach K/Ar- und Ar/Ar-Datierungen von Amphibol: 173–164 Ma).

#### Oberster Jura (Tithon) bis Unterkreide

Ablagerung von Flysch auf den Ophiolithschuppen; Hebung der Ophiolithzonen mit Bildung von Fe-Ni-Lateriten und Bauxiten (auf benachbarten Trias-Jura-Karbonatgesteinen).

Die beschriebene Entwicklung geht von der Annahme eines eigenständigen "Mirdita-Ozeans" im Mitteljura aus. In anderen Interpretationen wird der Mirdita-Ophiolith als ein nach Westen abgescherter Teil der Vardar-Ophiolithzone bzw. als ein nach Osten abgescherter Teil des Pindus-Ophioliths verstanden (Darstellungen in KODRA et al., 1995).

### **Abfolge innerhalb des Mirdita-Ophioliths**

Der Mirdita-Ophiolith besteht aus zwei N-S verlaufenden Gürteln (Abbildung 2), die sich vor allem im nördlichen Albanien deutlicher unterscheiden. Die Gürtel werden von mehreren, etwa SW-NE streichenden Transversalstörungen durchsetzt und in Blöcke unterschiedlicher Mächtigkeit zerlegt.

Die beiden Gürtel weisen die typische "Pseudostratigraphie" von Ophiolithen (COLEMAN, 1977) auf: Peridotite mit Tektonitgefüge im unteren Teil (Mantelabschnitt), ultramafische bis mafische Kumulate und Vulkanite oberhalb der "petrologischen Moho" (Krustenabschnitt).

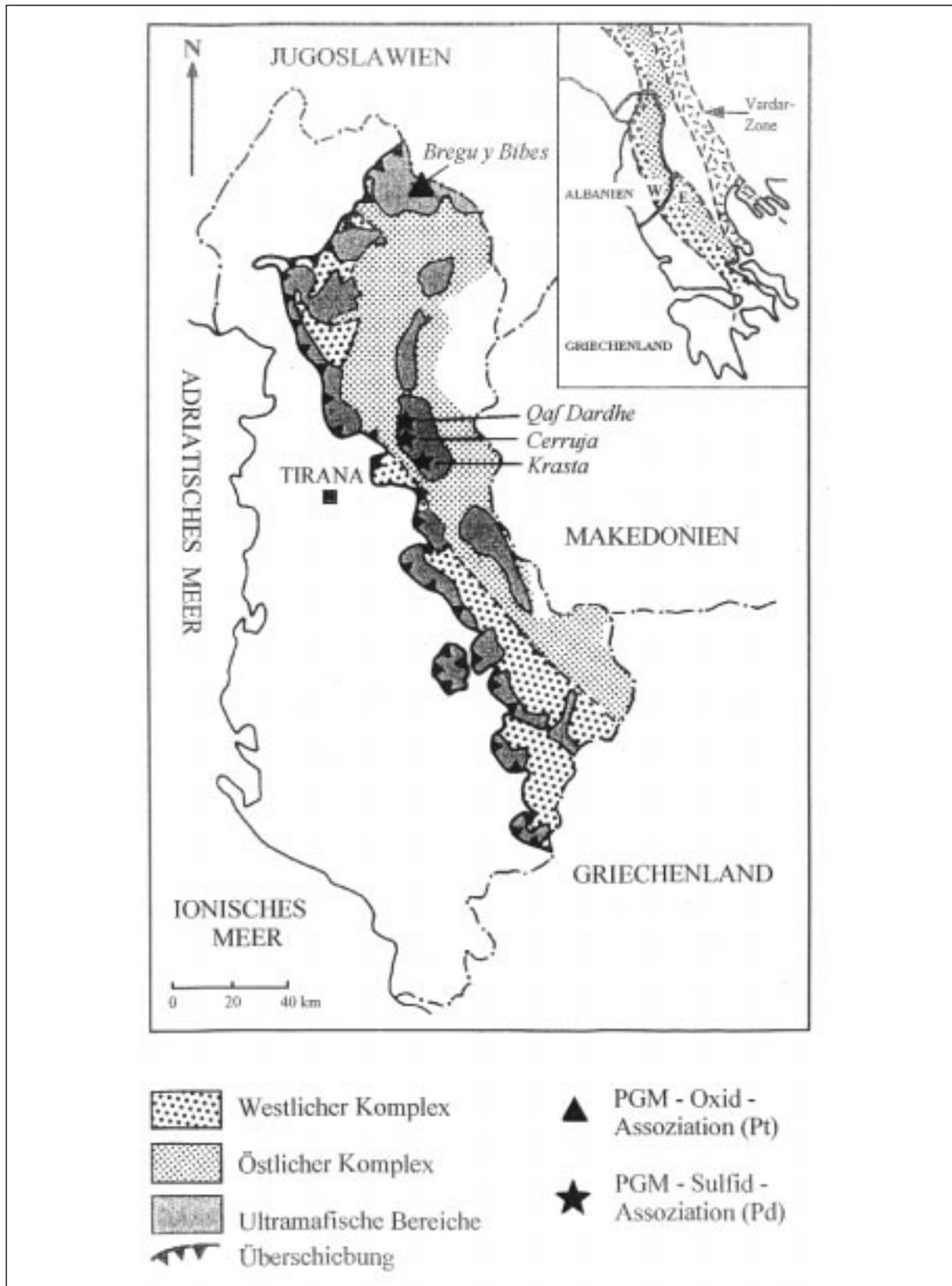


Abbildung 2

Übersichtskarte des Mirdita-Ophioliths, Albanien.

Der westliche Ophiolithgürtel erreicht eine maximale Mächtigkeit von nur wenig über 2 km, während der östliche Zug – vor allem im nördlichen Teil – Mächtigkeiten > 14 km erreichen kann. Die Abfolgen innerhalb der beiden Ophiolithgürtel sind in Abbildung 3 dargestellt. Sie zeigen signifikante Unterschiede, welche auf unterschiedliche Entstehungsbedingungen schließen lassen.

Im westlichen Ophiolithgürtel deuten die wenig verarmten Mantelperidotite mit unbedeutenden Chromit-Vererzungen, eine ultramafische Kumulatsequenz, die vorherrschend Klinopyroxen und Olivin (statt Orthopyroxen) führt, und Olivin-führende Ferrogabbros, die von Ti-Basalten mit unbedeutenden Cu-Fe-Sulfid-Vererzungen überlagert werden, darauf hin, daß die Abfolge in einer MOR-Situation (Mid Ocean Ridge) entstanden ist.

Der Basisteil des östlichen Ophiolithzuges wird von stärker verarmten Mantelperidotiten (Harzburgit, Dunit) aufgebaut. Im Dunit treten z.T. sehr große Chromitvererzungen des Cr-reichen Typs auf. Darüber, im "Supra-Moho"-Abschnitt, folgen massige Dunitkörper mit Chromititen, Ortho- und Klinopyroxeniten. Der nächstfolgende Abschnitt in der Sequenz (Gabbrozone) zeigt – im Gegensatz zum westlichen Gürtel – mächtige Plagiogranit-Einschaltungen. Auch der (sub)-vulkanische Abschnitt weist deutliche Unterschiede zum westlichen Ophiolithzug auf: Ti-reichen MOR-Basalten (an der Basis) folgen Mg-Basalte und -Andesite, welche von Andesiten bis Rhyolithen überlagert werden. In diese Sequenz sind große Sulfidmineralisationen eingeschaltet. Alle diese Kennzeichen weisen auf die Entstehung des östlichen Ophiolithzuges in einer "Supra-Subduktions"-Position hin (Forearc Rifting).

Ergänzend ist aber zu bemerken, daß die gemeinsame Grenze der beiden Ophiolithgürtel z.T. nur als unscharfe Übergangszone entwickelt ist (z.B. im nördlichen Teil des Mirdita-Ophioliths). Ferner ist aus dem geologischen Befund und radiometrischen Daten zu schließen, daß der "Mirdita-Ozean" mit Rifting und anschließender Subduktion offenbar nur kurze Zeit bestanden hat (Obertrias/Unterjura bis Oberjura/Unterkreide; KODRA et al., 1995). Daraus leitet sich ab, daß dieser "Mirdita-Ozean" nur ein schmales, von Kontinentalrändern eingefasstes Meeresbecken gewesen ist, in welchem sich dennoch – vielleicht durch unterschiedliche tektonische Vorzeichnung und Variationen des unterlagernden Mantels – unterschiedliche Ozeankrusten-Typen entwickeln konnten. Eine zusätzliche Schwierigkeit für die Interpretation der gesamten Mirdita-Ophiolithzone ergibt sich aus neuen Befunden, welche belegen, daß die Zusammensetzung der beiden Ophiolithgürtel im Verlauf ihres Streichens (N-S) variiert. Im südlichen Albanien jedoch konvergieren die beiden Gürtel und gehen ineinander über (HÖCK et al., 1998).

### **Platingruppenelement (PGE)-Anreicherungen im Mirdita-Ophiolith**

Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen den beiden Gürteln des Mirdita-Ophioliths ist die Konzentration von PGE-Anreicherungen auf den östlichen "Supra-Subduktions"-Komplex (Abbildung 2). Vier Stockwerke der PGE-Anreicherung wurden bisher innerhalb der östlichen Sequenz festgestellt (OHNENSTETTER et al., 1991; NEZIRAJ, 1992; KARAJ, 1992; ÇINA et al., 1995; TURKU, 1996; eigene Befunde). Diese (in Abbildung 3 angegebenen) Stockwerke und ihre Mineralassoziationen sind:

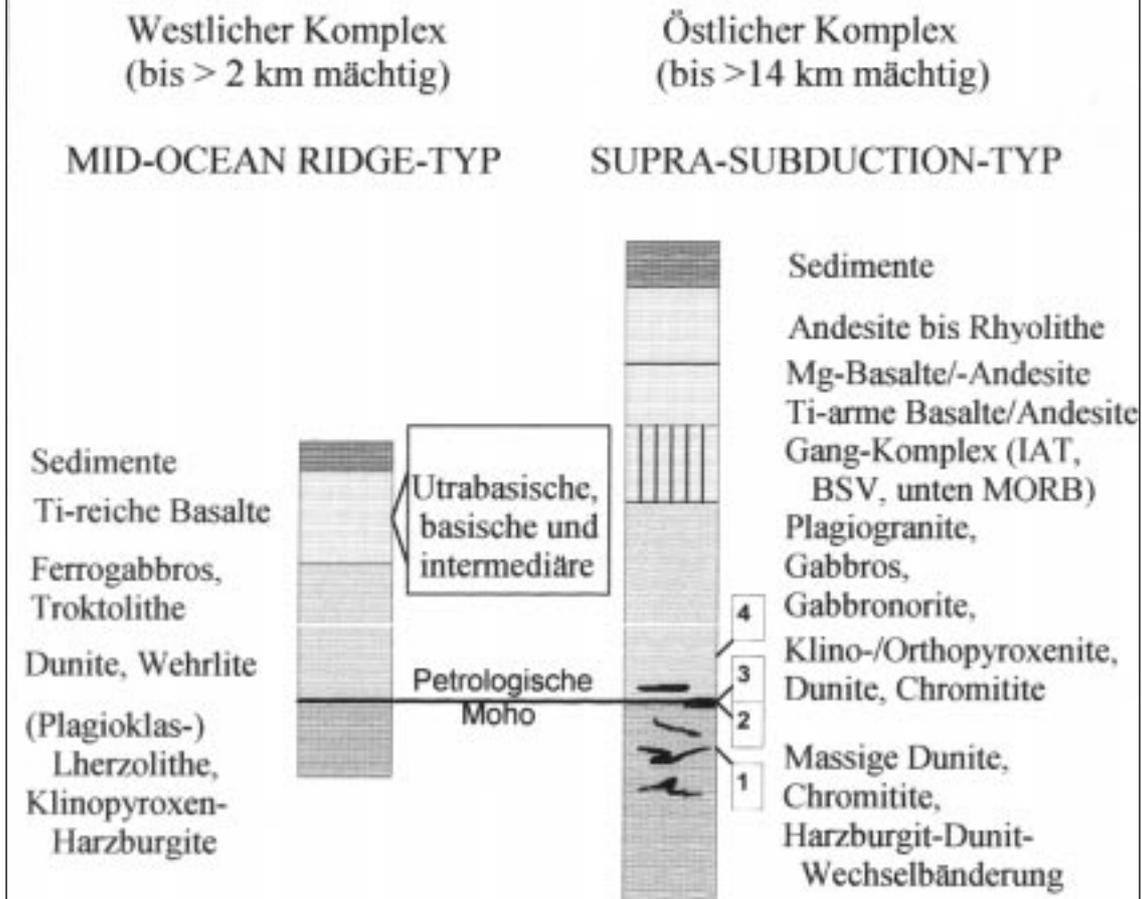
1. Die mit Duniten assoziierten Chromitite des tieferen Mantelbereiches. Platingruppenminerale (PGM) ausschließlich der Os-Ir-Ru-Gruppe (Ir-reiches Osmium, Iridium, Ru-Iridosmium und die Sulfide Laurit und Erlichmanit), welche – z.T. in Assoziation mit Klinopyroxen und Klinoamphibol – in Chromitkörnern eingeschlossen sind. Die Pt- und Pd-Gehalte der Gesteinsproben aus diesem Bereich liegen unter 26 resp. 3 ppb. Das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE /  $\Sigma$  IPGE ist  $< 1$  (Tabelle 1).
2. Die Chromitite des obersten Mantelbereiches (Dunit-Harzburgit-Folge). PGM der Os-Ir-Ru-Gruppe (elementares Osmium, Legierungen von Ir-Os-Rh-Pd, Ru-Ni, ferner die Sulfide Laurit, Erlichmanit und Cuproiridsit, außerdem die Sulfarsenide Ruarsit und Irarsit); dazu PGM des Pt (Platarsit, Sperryolith), des Rh (Cuprorhodsit) und des Pd (Braggit, Palladoarsenid). Diese PGM treten als Einschlüsse in Chromit und, zusammen mit BMS (Pentlandit, Millerit), interstitial zwischen Chromitkörnern auf. Pt und Pd zeigen gegenüber dem Bereich 1 eine deutliche Anreicherung (bis 490 resp. 330 ppb); ferner liegt das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE /  $\Sigma$  IPGE mit 0.7 deutlich höher (Tabelle 1).
3. Die "Transition-zone"- (oder "Supra-Moho"-) Dunite. PGM selten (Pd-Bi- und Pd-Cu-Au-Legierungen, Daomanit [(Cu,Pd)<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>] und Osmium); Anreicherung von PGE – besonders von Pd in Chromit- und Pentlandit-reichem Kumulusdunit (Pentlandit, zusammen mit Cu-Fe-Sulfiden, in Form kleiner Einschlüsse in Chromit, oder in Form größerer Körner interstitial zwischen den Chromitkörnern). Die Pd-Gehalte in Erzproben erreichen im Einzelfall bis 6 ppm (Mittel um 2 ppm). Das Pt/Pd-Verhältnis liegt unter 0.5. Weitere Angaben finden sich in Tabelle 1.
4. Die Chromitite innerhalb der ultramafischen Kumulatfolge (Kumulus-Dunite und Orthopyroxenite). Diese PGE-Anreicherung ist bisher nur aus dem nördlichsten Abschnitt des östlichen Ophiolithzuges bekannt. Sie ist gekennzeichnet durch das Auftreten zahlreicher PGM (vorherrschend Pt-Fe-Legierungen). Die Pt-Gehalte von Erzproben liegen im Mittel bei 6 ppm und erreichen in einzelnen Proben 25 ppm. Das Pt/Pd-Verhältnis variiert zwischen 0.1 und 43.5 (Mittel 16.1). Weitere Angaben finden sich in Tabelle 1.

<b>PGE-Anreicherung</b>	<b>Gestein</b>	<b><math>\Sigma</math> PGE</b>	<b>Pt (ppb)</b>	<b>Pd (ppb)</b>	<b><math>\Sigma</math> (Ru+Ir+Os)</b>	<b>(Pt+Pd+Rh)/(Ru+Ir+Os)</b>
<b>Niveau 1</b>	<b>Chromitite des tieferen Mantels Großlagerstätte Bulqiza</b>	<b>bis 25</b>	<b>&lt; 3</b>	<b>bis 32</b>	<b>bis 345</b>	<b>0.08</b>
		<b>85</b>	<b>&lt; 32</b>	<b>360</b>	<b>491</b>	<b>0.37</b>
<b>Niveau 2</b>	<b>Chromitite des obersten Mantelabschnitts</b>	<b>bis 490</b>	<b>bis 330</b>	<b>bis 1220</b>	<b>bis 2040</b>	<b>0.7</b>
<b>Niveau 3</b>	<b>Transition-Zone-Chromitite (mit Sulfiden)</b>	<b>bis 820 (2800)</b>	<b>bis 2500 (5900)</b>	<b>bis 180 (110)</b>	<b>bis 3450 (☉ Mittelwerte 2835)</b>	<b>22 (☉ Mittelwerte)</b>
<b>Niveau 4</b>	<b>Chromitite der Kumulatzone (Bregu i Bibes)</b>	<b>bis 25400</b>	<b>bis 1600</b>	<b>bis 550</b>	<b>bis 28600 (☉ Mittelwerte: 7050)</b>	<b>47 (☉ Mittelwerte)</b>

Tabelle 1

Verteilung der Platingruppenelemente in den Anreicherungs-zonen im östlichen Mirdita-Ophiolith, Albanien (nach ÇINA et al., 1995; und eigenen Befunden).

## Mirdita - Ophiolith, Albanien



### Wesentliche petrographische und metallogenetische Unterschiede zwischen den Komplexen

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- im vulkanischen Komplex:<br/>nur Ti-reiche Basite.<br/>Mit kleinen Cu-Mineralisationen</li> <li>- Pyroxen in den 'Supra-Moho'-<br/>Gesteinen: <u>nur</u> Klinopyroxen</li> <li>- wenige, meist Al-reiche Chromi-<br/>tite, mit geringen PGE-Gehalten</li> <li>- Mantelgesteine schwach verarmt</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- im (sub-)vulkanischen Komplex:<br/>Ti-reiche Basite bis Ti-arme Rhyolithe.<br/>Mit großen Cu-Mineralisationen</li> <li>- Pyroxen in den 'Supra-Moho'-<br/>Gesteinen: Klino- <u>und</u> Orthopyroxen</li> <li>- viele Cr-reiche Chromitite, mit PGE-<br/>Mineralisationen <b>1</b> - <b>3</b> (sulfid-betont)<br/><b>4</b> (sulfid-arm)</li> <li>- Mantelgesteine stark verarmt</li> </ul> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Abbildung 3

Sequenz im westlichen und östlichen Gürtel des Mirdita-Ophioliths, Albanien (modifiziert nach KARAJ, 1992; BORTOLOTTI et al., 1996; und GJATA et al. [unveröff. Mskr.]).

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Gesamtsumme der PGE und das Verhältnis  $\Sigma$  PPGE/ $\Sigma$  IPGE vom untersten zum obersten Stockwerk der PGE-Anreicherung stark ansteigen. Daraus läßt sich bereits schließen, daß während der magmatischen Entwicklung der Mirdita-Ophiolithabfolge eine Fraktionierung der PGE erfolgt ist. Während die IPGE offensichtlich in den Chromititen des Mantelteils zurückgehalten wurden, ist eine Anreicherung der PPGE in der Schmelze erfolgt. Die ungleichsinnige Variation der Pt/Pd-Verhältnisse (Anstieg bis zum Stockwerk 2, Abnahme im Stockwerk 3 und starker Anstieg zum Stockwerk 4) zeigt aber auch eine Entkoppelung der PPGE mit fortschreitender Entwicklung an. Während Pd besonders in den Ni-Fe-Sulfid-reichen Zonen der unteren ultramafischen Kumulate konzentriert wurde, reicherte sich Pt weiter an und wurde in den obersten Chromit-Anreicherungs-zonen der Mirdita-Abfolge fixiert. Diese – in Ophiolithkomplexen zu den Ausnahmen zählenden – Anreicherungen von Pt und Pd werden durch die (derzeit) subökonomischen Mineralisationen von Bregu i Bibes (Pt) und Krasta (Pd) repräsentiert. Sie werden nachfolgend beschrieben.

### **Die Platin- (Palladium-) Anreicherung in Chromititen von Bregu i Bibes (Tropoja-Ophiolithzone)**

#### **A. Geologische Situation**

Dieses Vorkommen liegt im nördlichsten, vermutlich mächtigsten Segment (Tropoja-Komplex) des östlichen Mirdita-Ophiolithgürtels. Im unmittelbaren Bereich von Bregu i Bibes (Abbildung 4) lagert eine Abfolge von ultramafischen Kumulaten (Dunite, Ortho- und Klinopyroxenite) und hangenden Gabbros über den Mantelperidotiten (die geologische Gesamtsituation ist jedoch bisher nicht eindeutig geklärt; vgl. dazu das Schlußkapitel). Die Pt-(Pd-) Anreicherung liegt im Übergangsbereich von basalem Dunit zu Orthopyroxenit. Über diese Mineralisation, die in den Jahren vor 1990 mit zahlreichen Schürfen, Bohrungen und Stollen exploriert wurde, liegen bereits mehrere einschlägige Beschreibungen vor (ÇINA, 1989; BOSHNJAKU, 1991; NEZIRAJ, 1992). Die Pt-(Pd-) Anreicherung ist an Chromit-reiche Zonen im o.g. Übergangsbereich gebunden. Dieser Übergangsbereich (Abbildung 3, Mineralisation 4) ist nach detaillierten Aufnahmen in den wiedergewältigten Schürfen sehr komplex aufgebaut und zeigt eine Wechselfolge von Dunit, Orthopyroxen-Dunit, Olivin-Websterit, Ortho- und Klinopyroxenit. Die subkonkordante Folge wird von schmalen Gabbro- und Noritzonen durchsetzt (vermutlich Gänge). In den Dunit- und Orthopyroxenit-Bereichen treten häufig Anreicherungen von Chromit in unterschiedlicher Konzentration auf (Sprenkel-, Schlieren- und massige Chromitite). Besonders auffällig sind grobkörnige Orthopyroxen-Chromit-„Pegmatite“ (grobkörniger Orthopyroxen mit feiner-körnigem Chromit-Zwischenmittel), die sich subkonkordant in die Abfolge einfügen.

#### **B. Geochemischer Befund**

Die analytische Untersuchung zahlreicher Schlitzproben in 1m-Segmenten über die Abfolge (Methoden: RFA, PGE mit ICP-MS und INAA nach Ni-Sulfid-Voranreicherung) ergab eine eindeutige positive Beziehung zwischen der Chromit-Konzentration und dem PGE-Gehalt (Abbildung 5; Maximalgehalte: 4.3 ppm Pt bei 19.2 Gewichts% Cr; Pt-Mittelwert von 51 Schlitzproben: 0.86 ppm). Untergordnet sind auch die anderen PGE (vor allem Pd) vorhanden. In Chromitit-Einzelproben (massiger Typ) aus Orthopyroxen-Chromititen wurden bis zu 25 ppm Pt festgestellt.

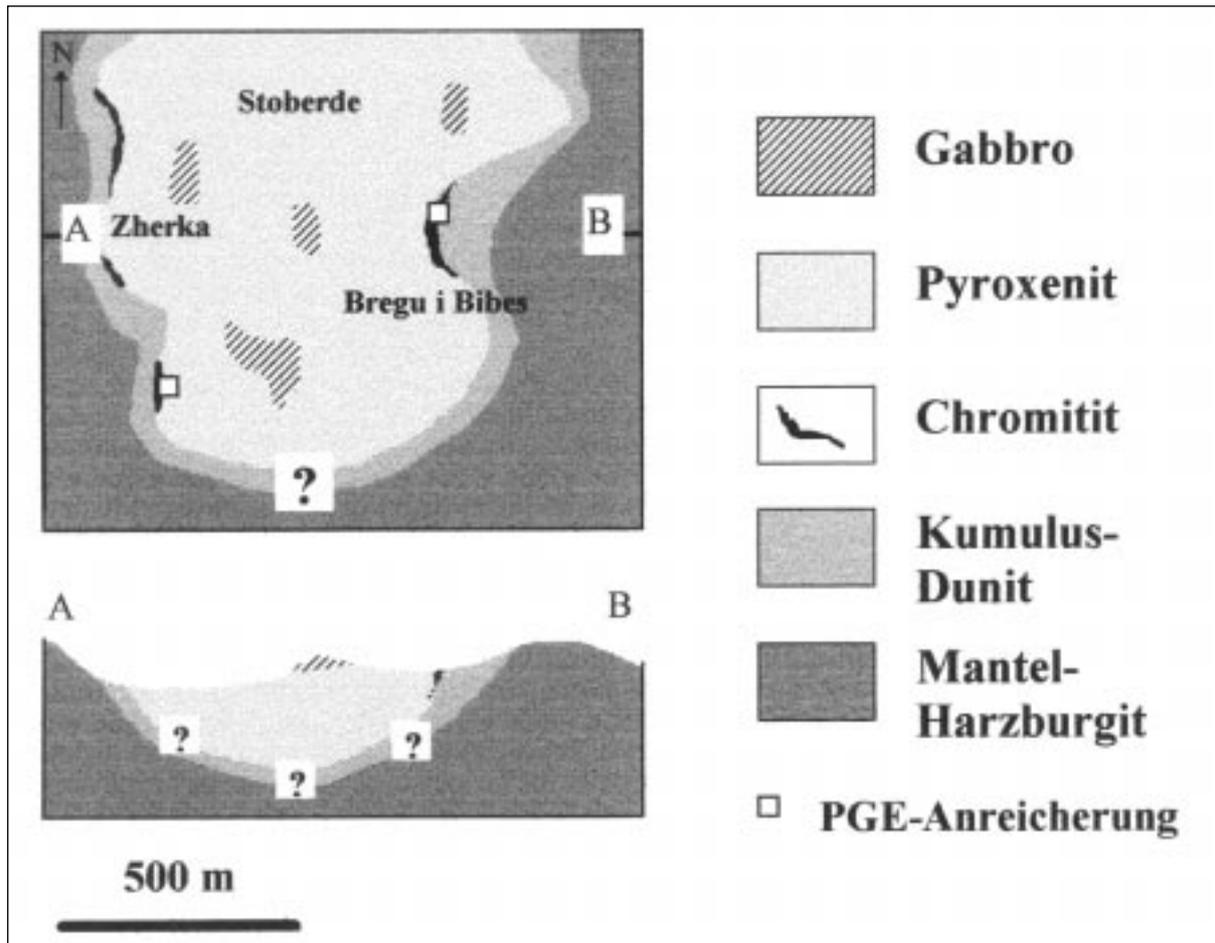


Abbildung 4

Geologische Übersichtskarte des Gebietes von Stoberde-Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith (modifiziert nach BOSHNJAKU, 1991).

Die Untersuchung von 21 Chromitit-Proben ergab ein  $Pt / \Sigma PGE$ -Verhältnis von 0.12 bis 0.92 (Mittelwert 0.81) und ein mittleres  $Pt/Pd$ -Verhältnis von 22 (Variation: 0.1 bis 52.5). Für das Verhältnis von  $\Sigma PPGE (Pt+Rh+Pd) / \Sigma IPGE (Os+Ir+Ru)$  wurde ein Mittelwert von 46 bestimmt. Erzmikroskopische Untersuchungen und eine Massenbilanz für Platin (Vergleich von Modalanalysen mit analytischen Daten) belegen, daß das Pt – und sehr wahrscheinlich auch die anderen PGE – ausschließlich in eigenen PGM gebunden sind (BURGATH et al., 1997 a,b). Das weitaus häufigste PGM ist eine Pt-Fe-Legierung (angenähert Isoferroplatin  $Pt_3Fe$ ) mit einer mittleren Zusammensetzung von 69 at % Pt und 24 at % Fe, dazu bis 0.5 at % Ru und 6.3 at % Pd, bis 3.7 at % Rh, aber nur bis 0.5 at % Ir).

### C. Die PGM und ihre textuellen Positionen

Die PGM treten in vier textuellen Positionen auf (NEZIRAJ, 1992; BURGATH et al., 1997a):

- (1) Mono- und polyphase Einschlüsse innerhalb von Chromit und randlich eingewachsen in Chromit (häufigstes Auftreten, z.T. in Vergesellschaftung mit Hydrosilikaten); PGM:  $Pt_3Fe$  und – deutlich untergeordnet – Pt-Ru-(Os, Fe-) Legierungen, Pt-(Pd, Rh, Ir, Ni, Cu-) Sulfide; Os(-Ru),  $RuS_2$  und  $OsS_2$ ;

- (2) Einschlüsse in primären Silikaten:  
selten; PGM:  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Pt}_2\text{FeCu}$  und Cu-haltiges PGE-Sulfarsenid;
- (3) Interstitiale Position (PGM zwischen Chromit- und Silikatkörnern):  
Pt-Fe, Pt, dazu verschiedene Pt-(Fe-) Cu-, Pt-Ni-Fe- und Pd-Cu-Legierungen, außerdem Pd- und Rh-Telluride, -Arsenide und -Sulfarsenide, jedoch keine Os- und Ru-Phasen;
- (4) Auf Rissen in Chromit:  
PGM:  $\text{Pt}_2\text{Fe}_3$ ,  $\text{PtAs}_2$  und  $\text{PdCu}_3$ .

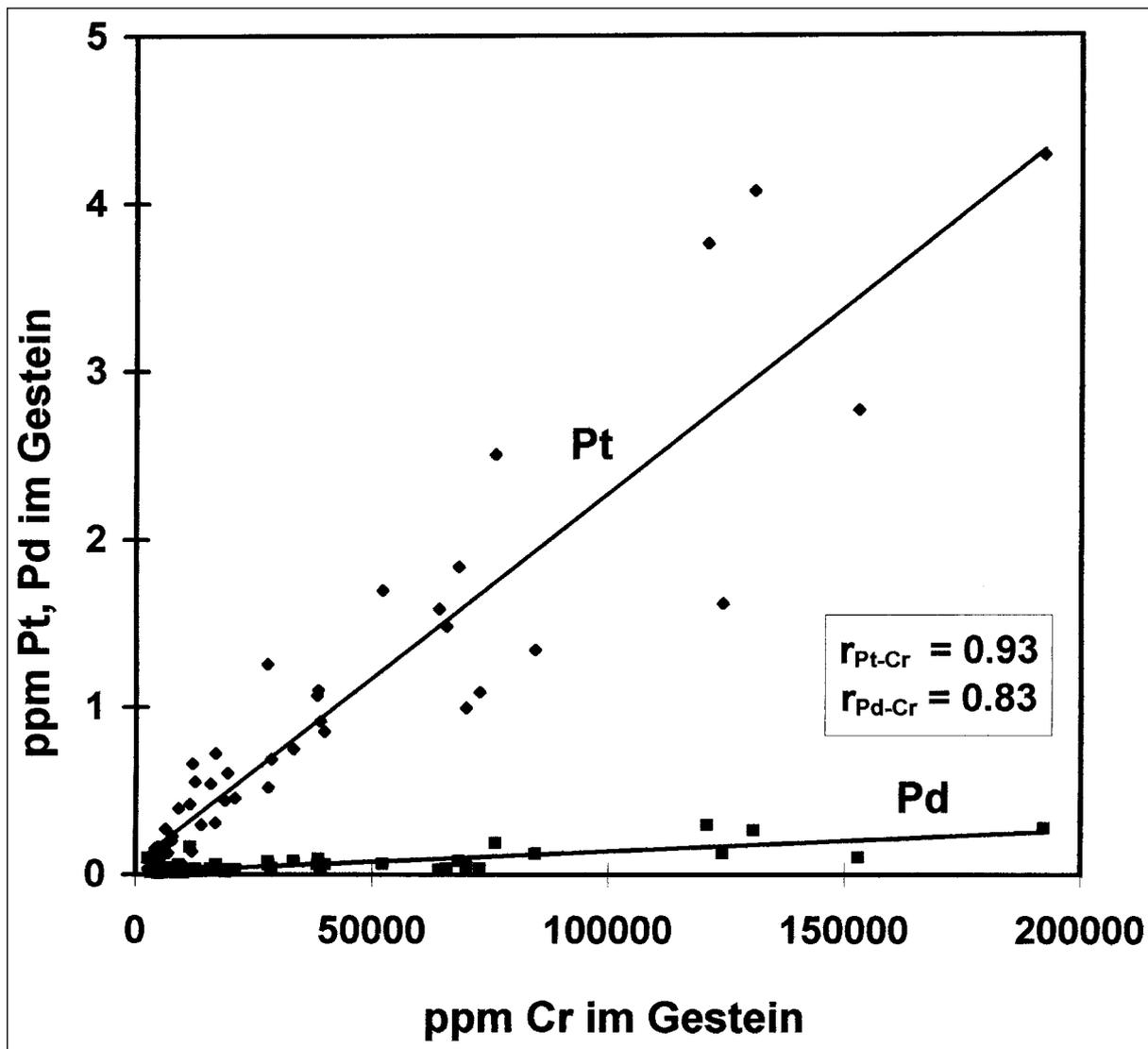


Abbildung 5

Pt(Pd)- und Cr-Gehalte in Schlitzproben ( $n = 51$ ) durch die ultramafische Kumulatsequenz von Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith.

Von Bedeutung ist, daß die Isoferroplatin-Einschlüsse in Chromit nur bis 0.25 at % Ir enthalten und bisher nur zwei Ir-PGM in Bregu i Bibes festgestellt wurden [Kashinit:  $(\text{Ir,Rh,Pt})_2\text{S}_3$  und Bowieit:  $(\text{Rh, Ir})_2\text{S}_3$ ; beide ebenfalls als Einschlüsse in Chromit]. Andererseits treten, ebenfalls nur als Einschlüsse, Legierungen und Sulfide des Ru und Os auf.

Außerdem fällt auf, daß die PGE-Sulfide generell von der textuellen Position (1) gegen (4) stark abnehmen und im Gegensatz dazu Verbindungen der PGE mit Cu, Te und As zunehmen. Daraus läßt sich schließen, daß (a) Ir frühzeitig aus dem System entfernt wurde, (b) die Bildung der PGM bei erhöhter Schwefel-Aktivität im Bildungsbereich von Ru- und Os-Sulfiden eingesetzt hat (magmatisches Stadium) und (c) die Schwefel-Aktivität im Verlauf der PGM-Bildung abgenommen und die Aktivität von Cu, Te und As zugenommen hat. Das Auftreten der Cu-, Fe- und As-Verbindungen in den textuellen Positionen (3) und (4) zeigt an, daß diese Entwicklung mit Temperaturabnahme verbunden war und die letzten PGM unter eher hydrothermalen Bedingungen gebildet wurden.

#### D. Die Chromite der Chromit-PGM-Assoziation

Mehrfach wurde bereits auf die enge textuelle Beziehung der PGM zu Chromit in Bregu i Bibes hingewiesen. Der Chromit ist gekennzeichnet durch hohe Chrom- und niedrige Al-Gehalte ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 55–57 Gew%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 7.4–7.9 Gew.%;  $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) > 0.827$ , vgl. Abbildung 6), dazu durch geringe Gehalte von  $\text{Fe}^{3+}$  und Ti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5.4–7.1 Gew.%;  $\text{TiO}_2$ : 0.07–0.31 Gew.%). Das  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ -Verhältnis erreicht ebenfalls nur Werte zwischen 0.4 und 0.44 (Abbildung 6). Damit unterscheiden sich die PGM-reichen Chromitite in Bregu i Bibes deutlich von Chromititen mit PGE-Anreicherung, welche ebenfalls in Verbindung mit Pyroxen-reichen Kumulaten in anderen Ophiolithen auftreten (vgl. z.B. LORD, 1991; AUGÉ & MAURIZOT, 1995). Die Chromite dieser Vorkommen weisen deutlich niedrigere Cr-, jedoch höhere Al- und Ti-Gehalte auf. Daraus leiten sich wichtige genetische Schlußfolgerungen ab (s.u.).

#### E. Die PGE-Verteilung in Erzproben von Bregu i Bibes

Das gegen Chondrit normierte Spektrum der PGE-Gehalte in PGM-führenden Chromititproben (Mittelwerte von 17 Analysen) zeigt einen positiven, angenähert S-förmigen Verlauf mit ausgeprägtem Pt-Peak und Ir-Minimum (Abbildung 7;  $\Sigma \text{PPGE}_{\text{CN}} / \Sigma \text{IPGE}_{\text{CN}} \gg 1$ ). Das Spektrum verläuft daher gegensätzlich zum "normalen" Trend in Chromititen aus dem Mantelabschnitt von Ophiolithen, der von den IPGE zu den PPGE abfällt ( $\Sigma \text{PPGE}_{\text{CN}} / \Sigma \text{IPGE}_{\text{CN}} \ll 1$ ). Es verläuft ebenso gegensätzlich zum Trend in PGE-reichen Zonen stratiformer Intrusionen, der einen mäßigen Anstieg von den IPGE zu den PPGE aufweist. Absolut gegen tiefere Werte verschoben, jedoch im Verlauf sehr ähnlich, ist das Spektrum aus einer typischen PGE-führenden Alaska-Typ-Intrusion (Abbildung 7).

Der um eine mittlere Achse von 0.1 ( $\text{PGE}_{\text{Gestein}} / \text{PGE}_{\text{Chondrit}}$ ) und bis Pt nahezu symmetrische Verlauf des angereicherten Bregu-i-Bibes-Trends und des "normalen" Ophiolith-Trends läßt darauf schließen, daß während des Aufstiegs der S-armen Ophiolithschmelze (sehr wenige PGE-Sulfide in Bregu i Bibes!) durch den Peridotit-Mantel bereits frühzeitig eine Entkoppelung der IPGE und PPGE erfolgt ist. Vermutlich wurden die IPGE – und besonders Ir aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit – bei steigendem Sauerstoff-Partialdruck (AMOSSÉ et al., 1990) mit Ausfällung von Chromit in den Mantel-Chromititen konzentriert. Die sehr niedrigen und nahezu vergleichbaren Ir-Werte – ohne Anzeichen einer Anreicherung – in den Trends von Bregu i Bibes und von Chromitit-führenden Mantelperidotiten in Abbildung 7 spiegeln das niedrige Ir/Pt-Anfangsverhältnis im Peridotit-Ausgangsmaterial der Ophiolithschmelze wider (nach BARNES et al., 1988, enthält z.B. der primäre Mantel nur 4.4 ppb Ir bei 8.3 ppb Pt).

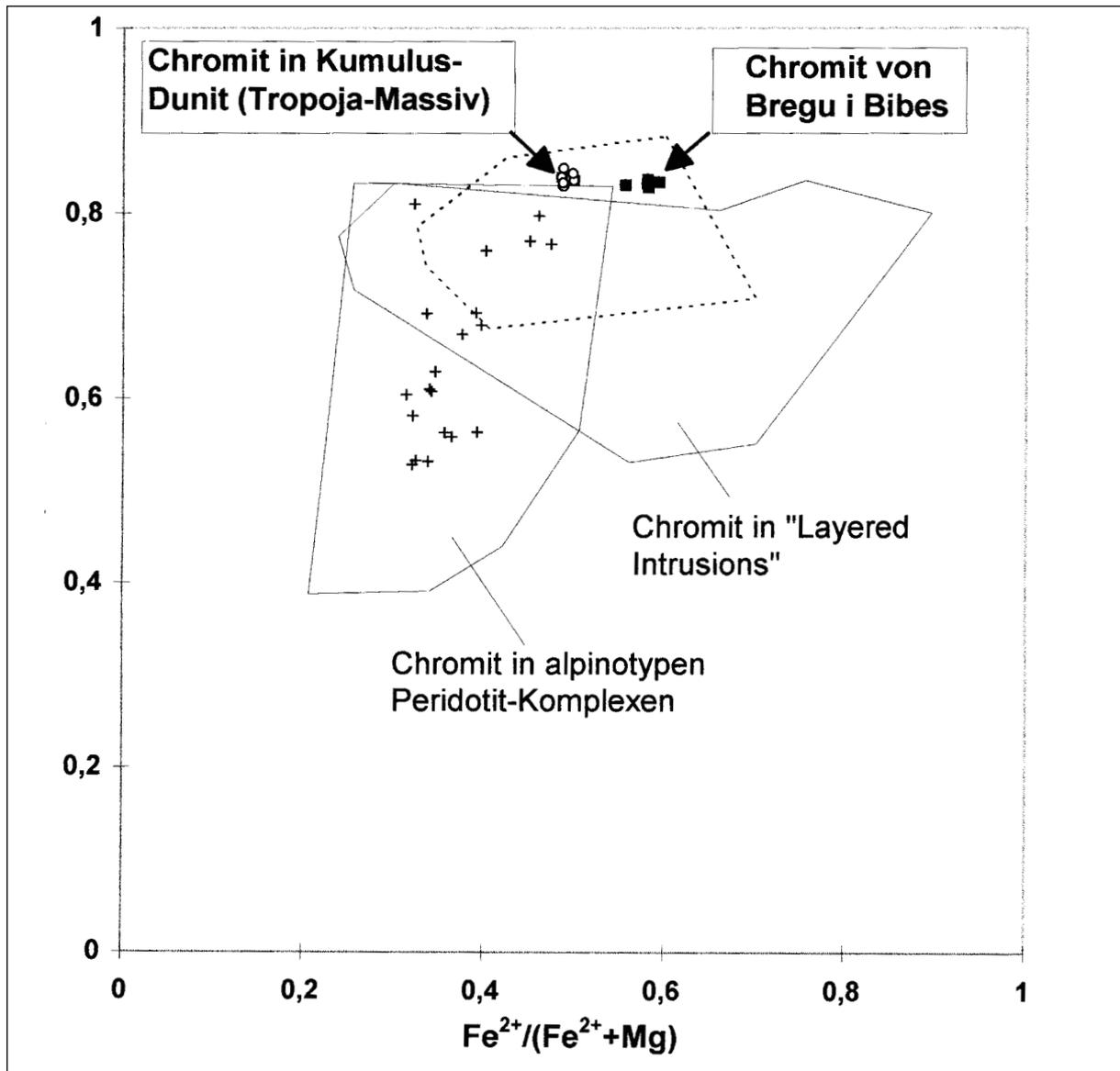


Abbildung 6

Cr/(Cr+Al) vs.  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$  von Chromit aus PGM-führenden Chromititen in Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith. Zum Vergleich sind die Variationsbereiche von Chromiten aus "Layered Intrusions", alpinotypen Peridotit-Komplexen und aus Chromititen der Mantel-Kruste-Übergangszone in anderen Ophiolithen eingezeichnet (Vergleichsdaten aus MUSSALLAM et al., 1981; LORD, 1991; und AUGÉ & MAURIZOT, 1995).

Aufgrund seiner gegenüber Ir deutlich höheren Löslichkeit (vgl. AMOSSÉ et al., 1990) wurde Pt dann offenbar in der Schmelze angereichert und erst bei erneutem Anstieg der  $fO_2$  ausgefällt und in "finalen" Chromit-Präzipitaten im Kumulatniveau der Ophiolithsequenz fixiert (nach dieser Vorstellung sollten Pt-angereicherte Mineralisationen des Typus Bregu i Bibes keinen ungewöhnlichen Sonderfall darstellen und auch in anderen S-armen Ophiolithkomplexen zu finden sein. Darauf weisen Befunde aus anderen Ophiolithen im Bereich der Albaniden und der Vardar-Zone hin [vgl. Chromion-Trend in Abbildung 7 und Schlußkapitel; BURGATH & MOHR, in Vorb.].

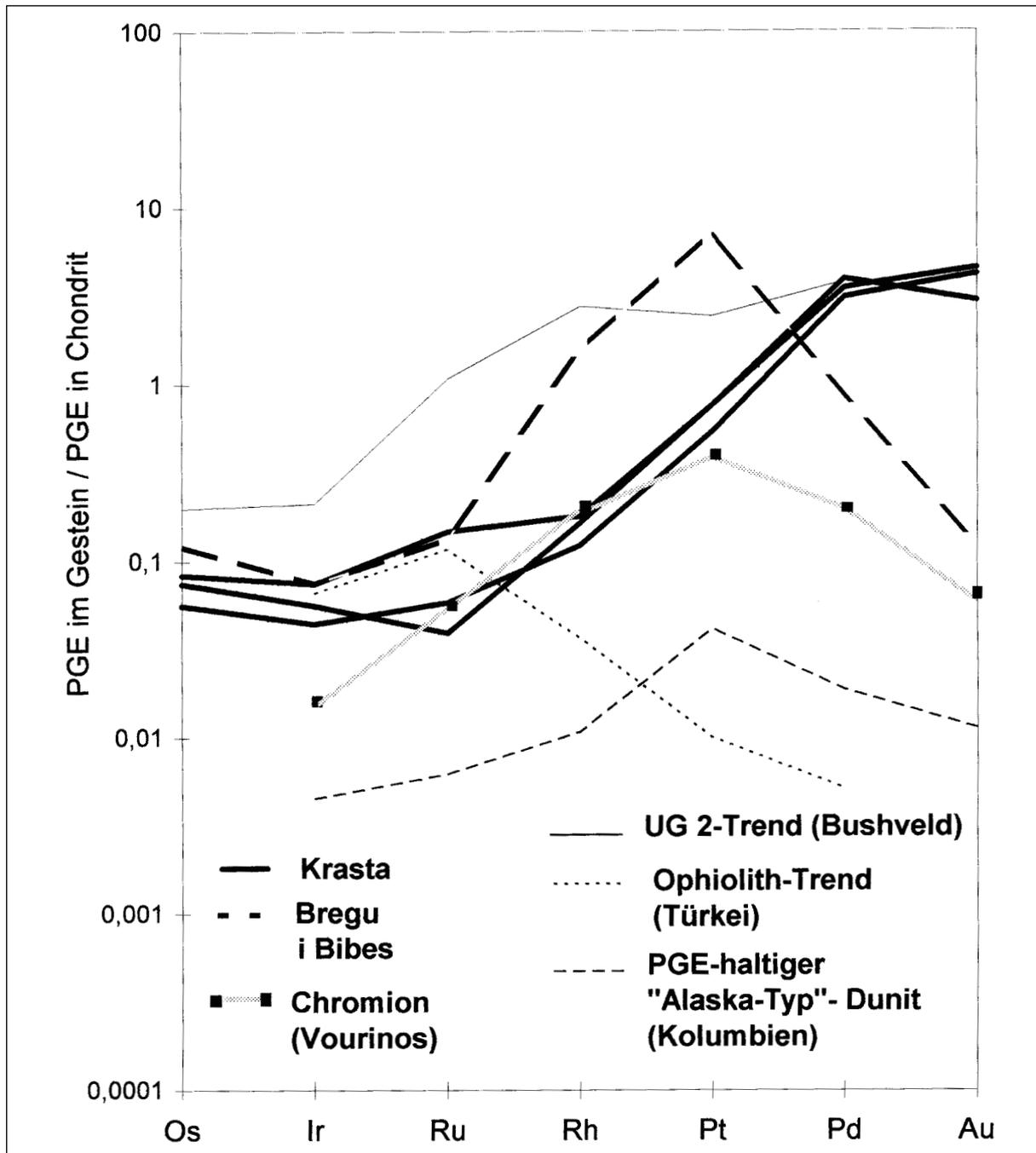


Abbildung 7

Chondrit-normierte PGE-Gehalte in Proben aus Bregu i Bibes und Krasta, Mirdita-Ophiolith, Albanien. Vergleichsspektren aus PAGE et al. (1984), LORD (1991) und STRIBRNY et al. (in Druck). Werte für Chromion aus BURGATH & MOHR (in Vorb.).

Die PGM-reichen Chromit-Orthopyroxen-Gesteine in Bregu i Bibes zeigen eine Entstehung aus einer Si-gesättigten, Mg- und Cr-reichen Schmelze an. Diese Ausgangssituation könnte – wie für vergleichbare Mineralisationen in der ultramafischen Kumulatsequenz anderer Ophiolithe postuliert (vgl. z.B. AUGÉ & MAURIZOT, 1995) – durch Mischung eines neu zugeführten Cr-Mg-Si-reichen Magmas mit der differenzierten Ophiolith-Residualschmelze erreicht werden

(hohes "stratigraphisches" Niveau der Chromit-Orthopyroxen-Assoziation!). Die Chromite im Vorkommen Bregu i Bibes sollten dann aber auch durch die Residualschmelze geprägt sein. Die ausgesprochen niedrigen Al- und Ti-Gehalte der Chromite sind jedoch nicht im Gleichgewicht mit einer weitgehend fraktionierten Schmelze. Die Chromite sind im Chemismus hingegen vergleichbar mit Chromiten aus Kumulus-Duniten und Chromititen des Mantel-Kruste-Übergangsbereiches in der Tropoja-Ophiolithzone und in anderen Ophiolithen (Abbildungen 6, 8; GREENBAUM, 1977; MUSSALLAM et al., 1981; NEZIRAJ, 1992). Auch die chondritnormierten Seltenerd-Spektren der Gesteine von Bregu i Bibes, welche mit einem trogförmigen Verlauf auf SEE-Verarmung hinweisen ( $La_{CN}/Lu_{CN} \sim 1$ ,  $Eu_{CN} < 0.4$ ) stehen mit der stratigraphischen Position der Gesteine im Übergangsbereich der ultramafischen Kumulatzone zur Gabbrosequenz nicht im Einklang. Sie entsprechen vielmehr den Spektren SEE-verarmter Ultramafitite im oberen Mantel- und Mantel-Kruste-Übergangsbereich.

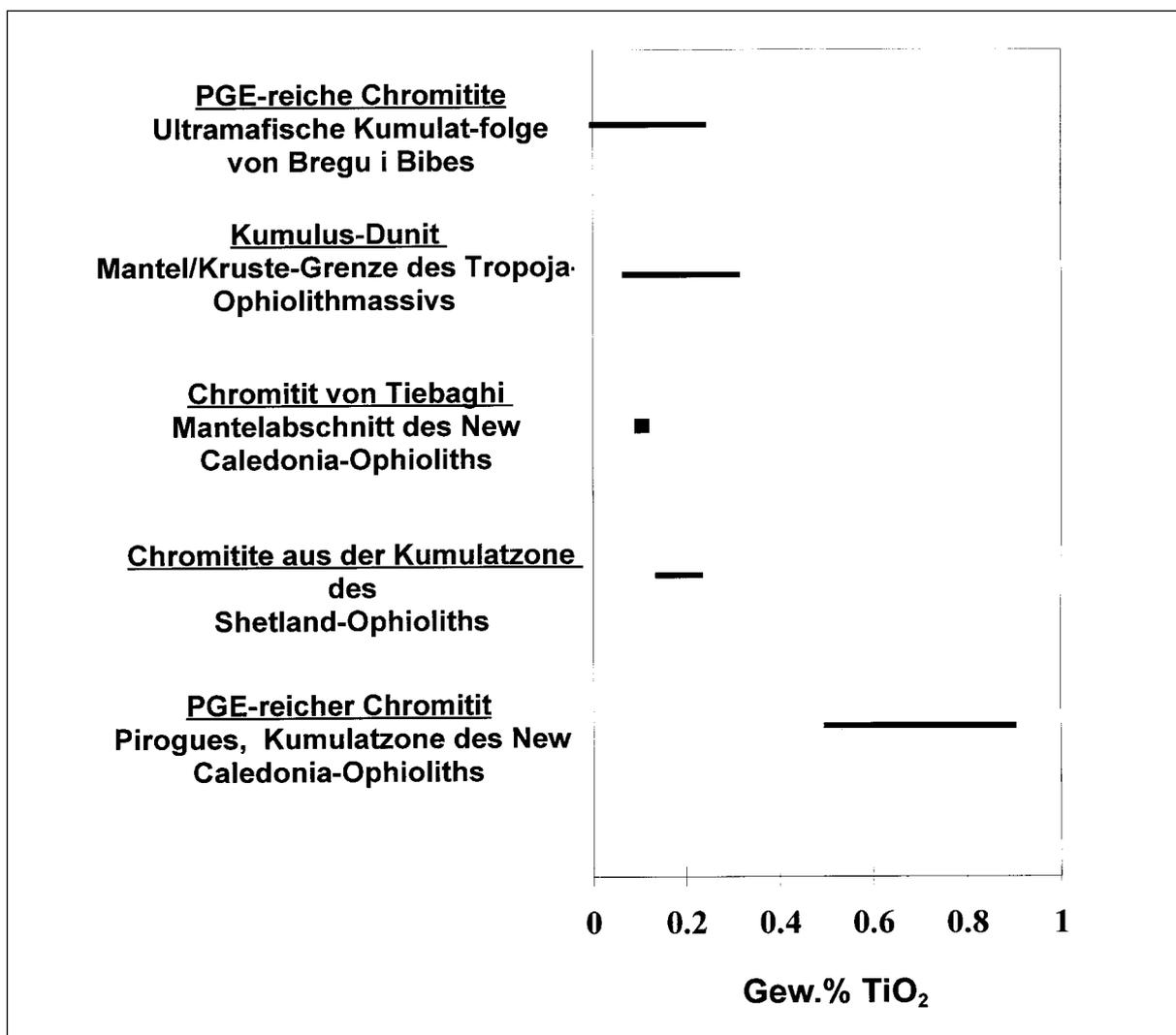


Abbildung 8

Titan-Gehalte in Chromiten aus PGM-führenden Chromititen von Bregu i Bibes, Tropoja-Zone, Mirdita-Ophiolith, Albanien. Vergleichsdaten aus AUGÉ & MAURIZOT (1995; für Neu-Kaledonien) und LORD (1991; für Shetland).

Auch im Vergleich der Sauerstoffisotopen-Verhältnisse ( $\delta^{18}\text{O}$ ) von Chromit und Orthopyroxen in den Proben von Bregu i Bibes zeigt sich ein Ungleichgewicht. Während die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von homogenem Orthopyroxen im Bereich des konventionellen Mantelwertes liegen (um 5.7), sind die Werte für die assoziierten Chromite signifikant höher ( $\delta^{18}\text{O}$  deutlich  $> 6$ ).

Die Entstehung der PGM-führenden Chromite von Bregu i Bibes wird deshalb in tieferen Teilen der ultramafischen Kumulatsequenz (im Bereich der "mantle-crust transition zone") angenommen. Ihre Platznahme im heutigen Niveau wird auf "filter pressing" zurückgeführt. Für diesen Bildungsprozeß spricht auch das z.T. intrusiv-brecciöse Gefüge der Gesteine mit pegmatitischem Orthopyroxen-Wachstum.

## **Die Palladium-Anreicherung in Pentlandit-führenden Duniten von Krasta (Bulqiza-Ophiolithzone)**

### **A. Geologische Situation**

Der Pentlandit-führende "Supra-Moho"-Dunit von Krasta liegt im Grenzbereich Mantel/Kruste der Bulqiza-Ophiolithzone. Diese Zone bildet den zentralen Abschnitt des östlichen Mirdita-Ophiolithzuges (Abbildung 2) und zeigt von Ost nach West die Abfolge Mantel-Harzburgit, Harzburgit-Dunit-Wechselfolge mit vorherrschend Harzburgit, die entsprechende Abfolge mit vorherrschend Dunit und mit großen Chromitvererzungen (darunter die "world class"-Lagerstätte Bulqiza), darauf massiger "Supra-Moho"-Dunit und die Pyroxenit-betonte "Transitionzone" mit hangendem Gabbro.

### **B. PGE/PGM-Verteilung in der Bulqiza-Zone**

Die PGE/PGM-Vorkommen liegen fast ausschließlich im östlichen Teil des Bulqiza-Massivs auf und werden in drei Typen eingeteilt. Sie treten in unterschiedlichen Niveaus der Ophiolithsequenz auf (Abbildung 3, Mineralisationen 1–3).

Diese Typen sind wie folgt charakterisiert (KARAJ, 1992; TURKU, 1996; eigene Befunde):

Typ 1: PGM als Einschlüsse (zusammen mit Klinopyroxen, Klinoamphibol) in den Chromititen des tieferen Mantels. Mineralphasen: Ir-reiches Osmium, Iridium, Ru-Iridosmium, Laurit, Erlichmanit;

Typ 2: PGM als Einschlüsse in Chromit und interstitial zwischen Chromit (zusammen mit Pentlandit, Millerit) in den Chromititen innerhalb der Dunit-Harzburgit-Wechselfolge des obersten Mantelabschnitts. Bisher 15 Mineralphasen identifiziert: Ru-, Os- und Ir-Sulfide, Sulfarsenide und -Legierungen (mit Ni, Rh und Pd); Cu-Ir- und Cu-Rh-Sulfide; Sperryolith und Palladoarsenid;

Typ 3: Hohe PGE-Gehalte, jedoch nur sehr selten PGM (Pd-Bi-, Cu-Pd-Au- und Cu-Pt-Au-Legierungen; Osmium); gebunden an Dunite mit disseminierten Chromiten und interstitialen Basismetallsulfiden (Hauptträger der PGE?). Im Bereich der Mantel-/Kruste-Grenze ("Transition zone").

Die PGE-Konzentrationen in den Typen 1 bis 3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt (ÇINA et al., 1995; eigene Befunde). Aus dem mineralogischen Befund und der Tabelle gehen bereits zwei wesentliche Unterschiede zur Pt-Mineralisation von Bregu i Bibes hervor: das häufige Auftreten von Sulfiden zusammen mit PGM/PGE und die z.T. hohen Anreicherungen von Pd (statt Pt).

Die bedeutendste Anreicherung von Platingruppenelementen weist Typ 3 mit den Einzelvorkommen Krasta, Cerruja und Qaf Dardhe auf, der an "Supra-Moho"-Dunite gebunden ist. Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf diesen Typ und hauptsächlich auf die (subökonomische) Mineralisation von Krasta.

#### C. Petrographischer und erzmikroskopischer Befund

Die Vorkommen Krasta, Cerruja und Qaf Dardhe (vgl. Abbildung 2) sind an Dunite mit Kumulatgefüge und mit lagerförmigen Chromitit-Einschaltungen gebunden. Die Zuordnung der Dunite zum obersten Mantel oder untersten Krustenabschnitt innerhalb der Ophiolithsequenz von Bulqiza ist umstritten.

In stark serpentinierten, z.T. durch feinste Magnetitpigmentierung dunkel gefärbten Dunitbereichen treten – in Vergesellschaftung mit disseminiertem Kumulus-Chromit – Ni-Fe- und Cu-Fe-Sulfide auf (hauptsächlich Pentlandit, untergeordnet Millerit), im Vorkommen Qaf Dardhe auch viel Awaruit ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ). Der Pentlandit erscheint als Einschluss in Chromit (zusammen mit Cu-Fe-Sulfiden) oder füllt den Interstitialbereich zwischen Chromitkörnern aus. Die Einschluss-Pentlandite sind nach KARAJ (1992) durch meßbare Rh-Gehalte gekennzeichnet. Die Texturen der Einschlussparagenesen lassen auf eine Entstehung aus einem hochtemperierten Cu-Ni-Fe-System bei fallender Temperatur schließen (Sulfidschmelze-Einschlüsse?; Chalcopentlandit?;  $[\text{Ni,Fe}]_{3\pm x}\text{S}_2$  ?, vgl. ROSE-HANSEN et al., 1999).

#### D. Geochemie

Nach den vorliegenden Analysen (ÇINA et al., 1995; eigene Befunde) erreicht die Summe aller PGE in den Pentlandit-reichen Proben von Krasta einen Maximalwert von 3.5 ppm. Pd ist das häufigste Element (bis 2.5 ppm; sehr selten auch bis 5.9 ppm), während Pt stark zurücktritt (bis 0.82 ppm, vereinzelt auch bis 2.8 ppm). Die Pentlandit-reichen Proben sind durch  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von  $\leq 0.7$  gekennzeichnet, was auf eine magmatische Herkunft des Schwefels hinweist. Die hohen Pd-Gehalte bei gleichzeitiger Abwesenheit von PGM deuten – nach den Erfahrungen in anderen PGE-führenden Pentlandit-Vererzungen (z.B. Sudbury) und nach dem Ergebnis experimenteller Untersuchungen (MACCOVICKY et al., 1988; ROSE-HANSEN et al., 1999) – auf Pentlandit als Pd-Träger hin.

PIXE-Untersuchungen (durchgeführt von L. Cabri, CANMET, Kanada) von 60 isolierten Pentlandit-Körnern aus Gesteinsproben mit einem Pd-Gesamtgehalt von 2.5 ppm erbrachten jedoch nur in fünf Fällen Pd-Gehalte über der Nachweisgrenze (4.7 ppm). In 32 Körnern des Kollektivs liegen die Pd-Werte bei 0. Die untersuchten Pentlandit-Körner sind ferner durch Gehalte von Cu zwischen 0 und 4907 ppm (Nachweisgrenze 453 ppm), von Se zwischen 255 und 607 ppm (Nachweisgrenze 5.5 ppm) und von Te zwischen 16 und 973 ppm (Nachweisgrenze 10 ppm) gekennzeichnet, jedoch besteht keine Korrelation von Pd mit diesen Elementen. Spurengehalte von Zn, As, Sb, La, Re und Hg sowie von Ru, Rh und Ir (nur vereinzelt mit Werten über der Nachweisgrenze) wurden ebenfalls festgestellt. Damit zeichnet sich ab, daß im Beispiel von Krasta der Pentlandit beträchtliche Anteile von Se und Te sowie wechselnde Anteile von Cu eingebaut hat, jedoch offensichtlich nicht – wie oft behauptet – der Hauptträger des Pd ist. Die PIXE-Untersuchung von 10 Chromitkörnern (in Vergesellschaftung mit Pentlandit) ergab meßbare Gehalte (Mittelwerte in Klammern) von Co (270 ppm), Ni (2189 ppm), Cu (30 ppm), Zn (1378 ppm) und Ga (63 ppm), jedoch kein Pd. Derzeit wird untersucht, welche der anderen vorhandenen Phasen (Millerit?, Silikate?) als Träger für die hohen Pd-Gehalte im Gestein verantwortlich ist.

## Abschließende Überlegungen zur Bildung der PGE-Mineralisationen von Bregu i Bibes und Krasta

Vergleicht man in Abbildung 7 die Chondrit-normierten PGE-Spektren von Bregu i Bibes (1), Krasta (2) und dem Bushveld-Komplex (3), dann zeigt sich als wesentlicher Unterschied ein steigender Trend von Ir zum Pd in (2) und (3) [ $Pd/Pt > 1$ ], während bei (1) ein Abfall von Pt (Maximum) zum Pd zu beobachten ist [ $Pd/Pt < 1$ ]. Ein gegen geringere Werte verschobener, im Verlauf jedoch fast identischer Trend ist für PGE-führende Gesteine aus Alaska-Typ-Intrusionen (4) charakteristisch (die Absolut-Verschiebung ist, in Anbetracht der ausgeprägten PGE-Affinität zu Chromit, wahrscheinlich im unterschiedlichen Chromit-Anteil der Bregu-i-Bibes-Chromitite gegenüber dem Alaska-Typ-Dunit mit nur akzessorischem Chromit begründet).

In diesem unterschiedlichen Spektrenverlauf prägt sich der unterschiedliche Schwefel-Partialdruck in den Systemen (1) und (4) im Vergleich zu (2) und (3) aus. Das PGE-Spektrum in (1) und (4) mit absoluter Vorherrschaft des Minerals  $Pt_3Fe$  läßt auf ein S-untersättigtes System schließen; daher mit geringer Pd-Konzentration, jedoch mit bevorzugter Ausfällung des Pt aufgrund seiner geringen Löslichkeit bei geringer S-Aktivität und steigendem  $fO_2$  (Bindung an die Chromit-Kristallisation!). In den Systemen (2) und (3) hingegen wird der S-Partialdruck durch das häufige Auftreten von Basismetallsulfiden (BMS) dokumentiert (im UG-2-Horizont des Bushvelds PGE-reiche BMS neben PGM). In S-reichen Systemen reichert sich Pd bevorzugt an und wird bei S-Sättigung in den BMS fixiert. Nach MACKOVICKY et al. (1988) erfolgt die Pd-Anreicherung besonders in Pentlandit und Pyrrhotin, jedoch nicht in Chalcopyrit, während Pt nur in Pyrrhotin fixiert wird. Damit könnte – in Anbetracht der Abwesenheit von Pyrrhotin bei vorherrschendem Pentlandit – die Anreicherung von Pd gegenüber Pt in Krasta erklärt werden. Auf die Problematik der geringen Pd-Gehalte im Krasta-Pentlandit wurde allerdings oben schon hingewiesen.

Eine Synopsis der PGE-Abscheidung in den Vorkommen Bregu i Bibes und Krasta wurde in Abbildung 9 versucht. In **Bregu i Bibes** ist aufgrund der PGE-Mineralogie und des textuellen Befundes  $Pt_3Fe$  als vorherrschendes PGM, das hauptsächlich in Form monophaser Einschlüsse oder randlicher Einwachsungen in idiomorphem Kumulus-Chromit auftritt, davon auszugehen, daß die PGM-Bildung bei  $T > 1000^\circ C$  und einer Schwefel-Aktivität von  $\sim 0.1$  vor der Chromitkristallisation eingesetzt hat. Der niedrige Ir-Gehalt im  $Pt_3Fe$  ist mit der vorangehenden Fixierung dieses Elementes in Mantelchromititen zu erklären (sehr niedrige Ir-Löslichkeit bei steigendem  $fO_2$ ). Die Abwesenheit von ged.Ru und das gelegentliche Auftreten von Laurit ( $RuS_2$ ; zusammen mit  $Pt_3Fe$  oder als monophaser Einschluß) grenzen die Temperatur nach oben ab.

Im Gefolge, bei sinkender Temperatur und vermutlich wenig veränderter S-Aktivität, sind dann die Phasengrenzen von Pt/PtS, Ir/IrS<sub>2</sub> und Os/OsS<sub>2</sub> überschritten worden, was überlappend mit der Chromitkristallisation zur Ausfällung von PtS, OsS<sub>2</sub> und Ir-Sulfiden führte. Mit weiterem Absinken der Temperatur und Abnahme des S-Partialdrucks erfolgte, vermutlich unter Zufuhr von Cu, Te und As, unterhalb der Pt/PtS-Grenze die Bildung von sekundärem Pt-Fe, von PGE-Cu- und PGE-Te-Legierungen sowie von PGE- (Sulf-)Arseniden.

In **Krasta** belegen die in Chromit eingeschlossenen Paragenesen von Rh-Pentlandit und Cu-Fe-Sulfiden, daß die Fixierung von Basismetallen und PGE vermutlich in Form von Sulfid-schmelztröpfchen bereits unter magmatischen Bedingungen ( $T > 900^\circ C$ ) eingesetzt hat. Für die anschließende Bildung von Pentlandit und BMS aus den Schmelzeinschlüssen kann eine

Maximaltemperatur von rd. 900°C angesetzt werden (obere Stabilitätsgrenze von Pentlandit in Cu-haltigen Systemen; HILL, 1984). Der Fortbestand einer hohen S-Aktivität (vermutlich um  $a_{S_2} \sim 10^{-2}$ , was der Aktivität im Gleichgewicht mit BMS entspricht) bei sinkender Temperatur wird durch die, in Bezug auf Chromit, interstitiale Pentlandit-Hauptkristallisation belegt. Eine Anreicherung von Pd in diesem Pentlandit aufgrund seiner hohen Affinität zu BMS konnte jedoch bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Abnahme der S-Aktivität mit Erreichen des hydrothermalen Stadiums wird – zumindest in den mit Krasta vergleichbaren, Pd-betonten PGE-Vorkommen von Qaf Dardhe und Cerruja – durch das Auftreten von Awaruit ( $Ni_3Fe$ ) und Pd-Bi- bzw. Pd-Cu-Au-Legierungen angezeigt.

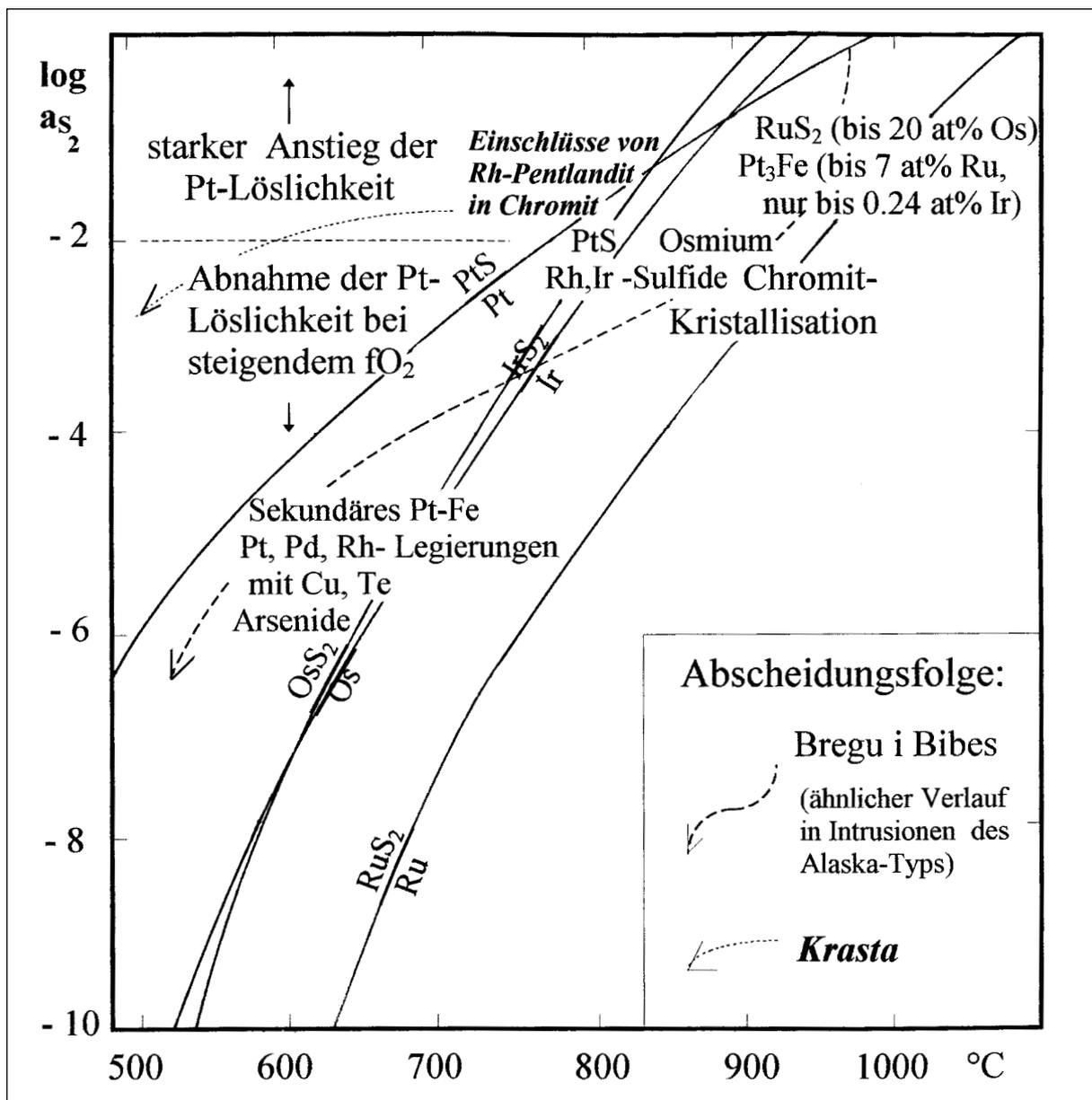


Abbildung 9

PGM- und PGE-führende Phasen von Bregu i Bibes und Krasta im Diagramm S-Aktivität vs Temperatur (vorläufige Darstellung; Basisdiagramm nach OHNENSTETTER et al. [1991], modifiziert).

## Wirtschaftliche Betrachtungen und Ausblick

Die Mineralisation von Bregu i Bibes ist durch die Vergesellschaftung von diskreten PGM (vorherrschend Pt<sub>3</sub>Fe) mit chromreichen Chromiten charakterisiert. Die Chromite sind in mehreren subparallelen, jedoch absätzigen Chromitlagen konzentriert (podiforme Chromitkörper). Die Lagerungsform der Chromitit-Abfolge: flache Syncline mit steileren Rändern oder steil einfallende trichterförmige (?) Anordnung (BURGATH, in STRIBRNY et al., 1999) ist bisher nicht eindeutig geklärt und setzt Untersuchungen in alten Stollen nach deren Wiedergewältigung voraus. Mit 1.5 ppm Pt als Cut-off ergibt sich eine wirtschaftlich interessante Abbaubreite von 5m. Der gesamte Lagerstätteninhalt wurde nach dem derzeitigen Kenntnisstand und auf der Basis der beiden möglichen Lagerstättenformen auf 10–15 t Platin und ca. 1 t Palladium berechnet. In Bregu i Bibes können die hochwertigen Chromerze mit Pt-Anreicherung im Kleinbergbau oberflächennah auf kooperativer Basis gefördert werden (kooperativer Kleinbergbau auf Chromit wird bereits seit vielen Jahren im Tropoja-Gebiet betrieben). Dabei würde bei selektivem Chromerzabbau (Tagebau, Stopping) eine Vorkonzentration der PGM erfolgen. Die Möglichkeiten der weiteren Abtrennung der PGM von Chromit mit physikalischen Methoden werden derzeit im Aufbereitungslabor der BGR in Hannover untersucht (u.a. Zerkleinerung der Erze auf 0.04 mm, Dichtentrennung, Magnetscheidung).

Grundsätzlich könnten sich mit dem Beispiel Bregu i Bibes neue Prospektionsperspektiven für PGE in den weltweit bisher kaum beachteten "finalen" Chromititen im oberen Abschnitt der ultramafischen Kumulate in SSZ-Ophiolithen ergeben. Dieser Hinweis wird durch Vorkommen in anderen Ophiolithen mit vergleichbarer Paragenese (Pt-betonte PGM mit Chromit und Orthopyroxen) oder vergleichbarer Position in der ultramafischen Kumulatsequenz unterstützt. Hinweise dazu liegen vor aus Chromititen in Ophiolithen in der nördlichen Vardarzone (Veluca; KRSTIC & TARKIAN, 1997) und in der südlichen Verlängerung der Mirdita-Zone (Chromion im Vourinos-Ophiolith; Lokalität in BURGATH & WEISER, 1975) und Korydallos im Pindos-Ophiolith (eigene Befunde und TARKIAN et al., 1996), ferner von Pirogues im Ophiolith von Neu-Kaledonien (AUGÉ & MAURIZOT, 1995). Die Lokalitäten auf der Balkan-Halbinsel sind in Abbildung 1 angegeben. Derzeit wird Material aus weiteren Vorkommen untersucht.

In der weniger bedeutenden Pd-Anreicherung von Krasta konzentrieren sich die derzeit laufenden Untersuchungen auf die Ermittlung des Pd-Trägers, da Pentlandit zumindest in diesem Vorkommen offenbar nur wenig Pd eingebaut hat (Ergebnis der PIXE-Untersuchungen). Von diesen Untersuchungen werden auch Hinweise zum Verständnis anderer Sulfidvorkommen mit merklichen PGE-Gehalten und PGM-armem Pentlandit erwartet.

## Literatur

- AMOSSÉ, J., ALLIBERT, M., FISCHER, W. & PIBOULE, M. (1990): Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts – implications for the differentiation of platinum-group elements during magmatic processes. - *Chem. Geol.*, 81, 45-53.
- AUGÉ, T. & MAURIZOT, P. (1995): Stratiform and alluvial platinum mineralization in the New Caledonia ophiolite complex. - *Can. Mineral.*, 33, 1023-1045.
- BARNES, S.-J., BOYD, R., KORNELIUSSEN, A., NILSSON, L.P., OFTEN, M., PEDERSEN, R.B. & ROBINS, B. (1988): The use of mantle normalisation and metal ratios in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: Examples from Norway. - In: *Geo-Platinum 87* (eds. H.M. PRICHARD, J.F.W. BOWLES & S.J. CRIBB). Elsevier, London, 113-144.
- BOSHNJAKU, B. (1991): Tiparet kryesore te mineralizimeve te E.G.P. ne vendburimin e Bregut te Bibes. Mendime mbi perspektiven e kerkimit te platinoideve ne masivin ultrabazik te Tropojes. - These 3e cycle, Univ. Tirana, Albanie.
- BORTOLOTTI, V., KODRA, A., MARRONI, M., MUSTAFA, F., PRINCIPI, G., PANDOLFI, L. & SACCANI, E. (1996): The Albanian ophiolites: geological framework, structural features and dimension stone resources. - *Convegno Italo-Albanese, Georisorse delle ofioliti Albanesi ed inovazione tecnologica*, Tirana 10-13 Aprile 1996, 151-154.
- BURGATH, K. & WEISER, Th. (1979): Primary features and genesis of Greek podiform chromite deposits. - *Proc. Int. Ophiolite Symp.*, Nicosia, 675-690.
- BURGATH, K.P., GJATA, K., KLIMAINSKY, M., MOHR, M. & STRIBRNY, B. (1997a): Platin-Anreicherungen im Mirdita-Ophiolith, Albanien. - *Mainzer Naturwiss. Archiv, Beiheft*, 19, 52-53.
- BURGATH, K.P., KLIMAINSKY, M. & MOHR, M. (1997b): Unusual platinum concentrations in chromitites of the Mirdita ophiolite, Albania. - *Proc. 4th Biennial SGA Meeting*, Turku, Finland 11-13 August, 399-402.
- ÇINA, A. (1989): Mineralizime te EGP ne kompleksin ofiolitik te Albanideve. - *Buletini i Shlenc. Gjeol.*, 4, 125-139.
- ÇINA, A., NEZIRAJ, A., KARAJ, N., OSTROSI, B. & BOSHNJAKU, B. (1995): PGE-mineralization related to the Tropoja and Bulqiza massifs, Albanian ophiolitic complex. - *Workshop on Albanian ophiolites and related mineralization, IUGS/UNESCO Modelling Programme*, Tirana, Albania 10-17 September 1995, *Doc. BRGM*, 244, 27-46.
- COLEMAN, R.G. (1977): *Ophiolites*. - Springer, Heidelberg, 288 S.
- GJATA, K. (1997): An overview of the geology and metallogeny of Albanian ophiolites. - *Unveröff. Mskr.*, 16 S.
- GREENBAUM, D. (1977): The chromitiferous rocks of the Troodos ophiolite complex, Cyprus. - *Econ. Geol.*, 77, 1175-1194.
- HILL, R.E.T. (1984): Experimental study of phase relations at 600°C in a portion of the Ni-Fe-Cu-S system and its application to natural sulfide assemblages. - In: *Sulfide deposits in mafic and ultramafic rocks* (eds. D.L. BUCHANAN & M.J. JONES); *Spec. Publ. Inst. Mining Metallurgy*, 14-21.
- HÖCK, V., KOLLER, F., FURTMÜLLER, G. & ONUZI, K. (1998): The South-Albanian ophiolites in the framework of the Dinaric-Hellenic ophiolites. - *XVI Congr. Carpathian-Balkan Geol. Assoc.*, Abstract Volume, S. 210.
- KARAJ, N. (1992): Fractionnement des éléments du groupe du platine dans le massif de Bulqiza, Albanie. Incidence sur la comprehension des processus métallogenique dans les ophiolites. - *Thèse, Univ. d'Orléans*, 440 S.
- KODRA, A., GJATA, K. & BAKALLI, F. (1995): The Mirdita oceanic basin from rifting to closure. - *Workshop on Albanian ophiolites and related mineralization IUGS/UNESCO Modelling programme*, Tirana, Albania 10-17. September 1995, *Doc. BRGM*, 244, 9-26.

- KODRA, A., GJATA, K., BACALLI, F. & XHOMO, A. (1996): Introduction to the geology of Albania with special reference to the ophiolites. - Convegno Italo-Albanese, Georisorse delle ofioliti albanesi ed innovazione tecnologica, Tirana 10-13 Aprile 1996, 12-18.
- KRSTIC, S. & TARKIAN, M. (1997): Platinum-group minerals in gold-bearing placers associated with the Veluce ophiolite complex, Yugoslavia. - *Can. Mineral.*, 35, 1-21.
- LORD, R.A. (1991): Platinum-group element mineralisation in the Shetland ophiolite complex. - Ph.D. thesis, The Open University, Milton Keynes, UK, 422 S.
- MAKOVICKY, M., MAKOVICKY, E. & ROSE-HANSEN, J. (1988): Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits. - In: *Mineral Deposits within the European Community* (eds. J. BOISSONNAS & P. OMENETTO), Springer, Berlin und Heidelberg, 303-317.
- MUSSALLAM, K., JUNG, D. & BURGATH, K.P. (1981): Textural features and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks, Chalkidiki complex (Northeastern Greece). - *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 29, 75-101.
- NEZIRAJ, A. (1992): Etude pétrographique et métallogénique du massif ophiolitique de Tropoja, Albanie. Référence particulière aux gisements de chromite et éléments du groupe de platine. - Thèse Univ. d'Orléans, France, 545 S.
- OHNENSTETTER, M., KARAJ, N., NEZIRAJ, A., JOHAN, Z. & ÇINA, A. (1991): Le potentiel platinifère des ophiolites: minéralisations en éléments du groupe du platine (PGE) dans les massifs de Tropoja et Bulqiza, Albanie. - *C.R. Acad. Sci. Paris*, 213, II, 201-208.
- ORBERGER, B., FRIEDRICH, G. & WOERMANN, E. (1988): Platinum-group mineralization in the ultramafic sequence of the Acoje ophiolite block, Zambales, Philippines. - In: *Geoplatinum 87* (eds. H.M. PRICHARD, P.J. POTTS, J.F.W. BOWLES & S.J. CRIBB), Elsevier, London, 361-380.
- OSHIN, J.O. & CROCKET, J.H. (1982): Noble metals in Thetford Mines ophiolites, Quebec, Canada. Part I: Distribution of gold, iridium, platinum, and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks. - *Econ. Geol.*, 77, 1556-1570.
- PAGE, N.J., ENGIN, T., SINGER, D.A. & HAFFTY, J. (1984): Distribution of platinum-group elements in the Bati Kef chromite deposit, Guleman-Elazig area, eastern Turkey. - *Econ. Geol.*, 79, 177-184.
- PRICHARD, H.M., NEARY, C.R. & POTTS, P. J. (1986): Platinum group minerals in the Shetland ophiolite. - In: *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks* (eds. M.J. GALLAGHER, R.A. IXER, C.R. NEARY & H.M. PRICHARD), Elsevier, London, 395-414.
- ROSE-HANSEN, J., MAKOVICKY, E., KARUP-MØLLER, S., MAKOVICKY, M. & MAJZLAN, J. (1999): Progress in sulfide systems of relevance to PGE sulfide deposits. - *EUG 10 Journal of Conference Abstracts*, 4,1, Abstr. H03:3B/25, S. 484.
- STRIBRNY, B., WELLMER, F.-W., BURGATH, K.P., OBERTHÜR, T., TARKIAN, M. & PFEIFFER, T. (1999): Metallogenic and economic aspects of conventional and unconventional PGE mineralizations. - *Mineralium Deposita*, im Druck.
- TARKIAN, M., ECONOMOU-ELIOPOULOS, M. & SAMBANIS, G. (1996): Platinum-group minerals in chromites from the Pindos ophiolite complex, Greece. - *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 4, 145-160.
- TURKU, A. (1996): Mineralizimet sulfure te Cu-Ni me EGP ne zonen tranzitore Manto-Kore e me lart. - Dissertation, Univ. Tirana, Albanien, 124 S.