

# Extrem silberreicher Freibergit in Pb-Zn-Cu-Erzen des Bergbaues „Knappenstube“, Hochtor, Salzburg

Von W. H. PAAR, T. T. CHEN und W. GÜNTHER

(Mit 3 Abbildungen)

Herrn Univ.-Prof. Dr. H. MEIXNER  
in Dankbarkeit gewidmet!

## ABSTRACT

Near "Hochtor" (Großglockner-Hochalpenstraße, Salzburg) remaining ores of the long abandoned silver-(gold?)-mine "Knappenstube" were located. The ores consisting mainly of galena, fahlore and sphalerite occur as layers and stringers in marbles of the Triassic "Seidlwinkl"-unit. The intensively mineralized samples are characteristically for secondary enrichment. Acanthite, covellite and neodigenite occur as thick crusts around cores of galena. There occur at least three different fahlore components, of which one (blue reflection colour, numerous red to orange-red internal reflections) is freibergite, on the basis of electron microprobe analysis and x-ray investigation. Reflectances (%) measured on several grains in air are: 480 nm : 29.5, 546 nm : 27.5, 589 nm : 24.0, 644 nm : 23.5. The calculated formula of freibergite based on the arithmetic average of 14 analyses is  $(\text{Ag}_{9.3}\text{Cu}_{1.0})_{10.3}(\text{Zn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1})_{2.0}(\text{Sb}_{3.5}\text{As}_{0.2})_{3.7}\text{S}_{13}$ . Element contents vary slightly within individual grains. The silver content ranges from 45.5 to 55 wt.% with average about 49 wt.%, close to the maximum value (51 wt.%) suggested by RILEY (1974). The freibergite in this ore represents almost the theoretical silver-rich end-member of the series  $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Ag}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Comments are also given to the nature and significance of the silver minerals in precious metal deposits of the "Hohe Tauern" region and to the occurrence of silver-rich galena from the Northern Calcareous Alps.

## AUSZUG

Im Bereich des N-Portals des Hochtors der Großglockner-Hochalpenstraße finden sich Überreste des vermutlich mittelalterlichen Ag-(Au?)-Bergbaues „Knappenstube“. Die Erze (Bleiglanz, Fahlerze, Zinkblende) sind an Kalkmarmore der Seidlwinkl-Trias gebunden. Die Untersuchung besonders reich vererzter, von den „Alten“ zurückgelassener nußgroßer Proben zeigt eine Mineralisation, wie sie typisch für zementative Anreicherungsvorgänge ist. Akanthit und Covellin (Neodigenit) bilden dicke Krusten um Bleiglanz- und Fahlerz-Minerale. Letztere haben z. T. Tetraedrit-, z. T. Tennantit-Eigenschaften. Eine weitere Fahlerzkomponente (deutlich blauer Farbeindruck, Isotropie und zahlreiche rote bis orangefarbene Innenreflexe) ist nach Mikrosonden- und (vorläufigen) röntgenographischen Untersuchungen Freibergit, dessen mittlere chemische Zusammensetzung durch die Formel  $(\text{Ag}_{9,3}\text{Cu}_{1,0})_{10,3}(\text{Zn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1})_{2,0}(\text{Sb}_{3,5}\text{As}_{0,2})_{3,7}\text{S}_{13}$  ausgedrückt werden kann. Das Reflexionsvermögen (%) in Luft beträgt: 480 nm : 29.5, 546 nm : 27.5, 589 nm : 24.0, 644 nm : 23.5. Die Ag-Gehalte variieren zwischen 45.5 und 55 Gew.-% und sind damit die höchsten, die jemals in Fahlerzen gefunden wurden. Der Durchschnitt (14 Analysen) liegt bei 49 Gew.-%, damit nahe jenem Wert (51 Gew.-%), der von RILEY (1974) als höchstmöglich in Freibergiten vorausgesagt wurde. Der Salzburger Freibergit repräsentiert nahezu das theoretische Ag-reiche Endglied der Mischkristallreihe  $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Ag}_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . – Auf die Natur und Bedeutung der Ag-Träger in Edelmetall-Lagerstätten im Tauernbereich und einem Vorkommen in den Nördlichen Kalkalpen wird hingewiesen.

## EINLEITUNG

Im Bereich der Fuscher Wegscheide und des N-Portals des Hochtors der Großglockner-Hochalpenstraße finden sich Überreste des alten Bergbaues „Knappenstube“, worüber CANAVAL (1926) kurz berichtete. Bereits zwischen Kehre 16 und 17 stößt man unmittelbar neben der Straße auf einige verbrochene Stollenmundlöcher. CORNELIUS & CLAR (1939) erwähnen in diesem Zusammenhang einen vermutlich sehr alten Grubenbau, der gegen S in das flache Gehänge vorgetrieben ist und der stengeligen Streckung des Marmors (Kalkmarmore der Seidlwinkl-Trias) folgen soll.

Die Bergbaureste wurden beim Straßenbau (1930–1935) angeschnitten, wobei man unter jungem Haldenmaterial zwei Eisschichten mit dazwischenliegenden Haldenhorizonten fand (WALLACK 1949). Demnach muß dieser Bergbau ein hohes Alter aufweisen und stand mit ziemlicher Sicherheit bereits im Mittelalter in Betrieb.

Zu den alten Bauen gehörten auch die Schurftätigkeiten knapp östlich vor dem N-Portal des Hochtors, wo noch heute ein Schurfstollen

(Schräm- und Schießarbeit), einige stark verrollte Tagverhau, Holzreste und Grundmauern einer Knappenstube ehemalige Bergbauaktivität bezeugen. Auch diese Bergbaureste dürften (insbesondere die Tagschürfe) ein hohes Alter aufweisen und längere Zeit vom Eis überdeckt gewesen sein. Die stark verrittenen Halden weisen nur geringe Erzreste auf, dem anstehenden Kalkmarmor (mit dolomitischen Einschaltungen) entnommene Proben führen überwiegend Bleiglanz in Schnüren, Lagen und erbsengroßen Putzen. Fahlerz und Zinkblende sowie Sekundärminerale (Hemimorphit, Hydrozinkit, Aurichalcit, Zinkspat, Azurit, Malachit, Bindheimit) sind für gewöhnlich zugegen.

Im Sommer 1977 konnte durch einen der Verfasser (W. G.) unmittelbar neben einem alten Tageinbau ein kleiner, sauberlich von den „Alten“ in nußgroßen Stücken sortierter Erzhaufen entdeckt werden, dessen besonders reich vererzte Proben im Gegensatz zu der vorhin erwähnten, relativ armen Vererzung stehen und einer besonderen Anreicherungszone entstammen dürften. Nachfolgend wird zunächst über die Mineralparagenese dieses Fundes berichtet; eine eingehende lagerstättenkundliche Bearbeitung des gesamten Bergbaues „Knappenstube“ soll an anderer Stelle erfolgen.

## DER ERZBESTAND

Erzmikroskopische Studien (W. P.) zeigen generell Gefüge, wie sie typisch für Oxidations- bzw. Zementationsbereiche Ag-führender Pb-Zn-Mineralisationen sind. Die Primärerze (Bleiglanz, verschiedene Fahlerz-Komponenten, Zinkblende) sind mehr oder weniger vollständig oxidiert, Reste der Sulfide werden sehr oft zementativ von Covellin-, Neodigenit- und vor allem Akanthit-Säumen umgeben.

Bleiglanz führt bogenförmige Einschlüsse von Bournonit, daneben auch eher rundliche eines Fahlerzes (Fahlerz I mit Tetraedrit-ähnlichen Eigenschaften). Eine zweite Fahlerzkomponente mit Tennantit nahekommenden Eigenschaften (hellgrüner Farbeindruck, zahlreiche rote Innenreflexe) und eine dritte, olivgelbbraune Abart (Ag-reich?) sind typische Begleiter der Paragenese.

Akanthit ist das dominierende Silbermineral. In Krusten verdrängt es den Bleiglanz vom Rand her (Abb. 1) und folgt dabei oft seiner Spaltbarkeit. Rhythmische Fällungen von  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Abb. 2) in konzentrisch-schaligen Massen um Relikte von PbS sind in besonders intensiv zersetzten Proben charakteristisch. Selten bildet Akanthit unregelmäßig geformte Einschlüsse in PbS (Abb. 3) und dürfte da eventuell aszendenter Entstehung sein. In riffartig angeordneten Lagen feinsten Körnchen zeigt Akanthit Zonen um ein Freibergit-ähnliches Fahlerz (Fahlerz IV), dessen mineralogische Untersuchung neue Details zur Ag-Führung von Fahlerzen erbrachte.

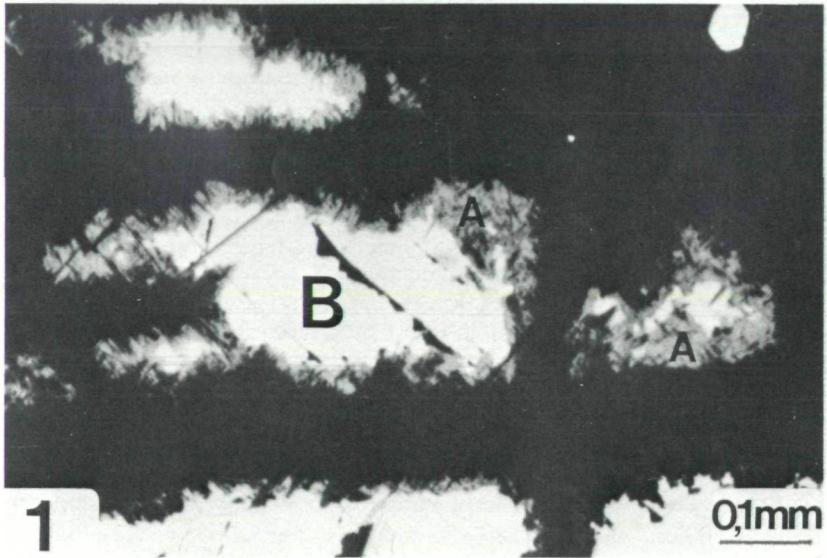


Abb. 1: Akanthit (A) in Krusten verdrängt Bleiglanz (B) vom Rand her. Typisches Zementationsgefüge. 1 N, Ölimmersion.

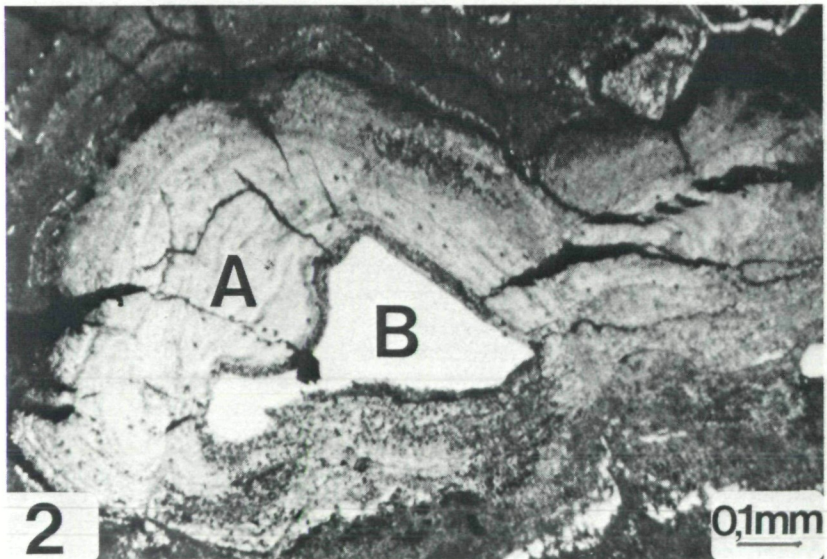


Abb. 2: Akanthit (A) als rhythmische Fällung in konzentrisch-schaligen Massen um Relikte von Bleiglanz (B). Typisches Zementationsgefüge. 1 N.

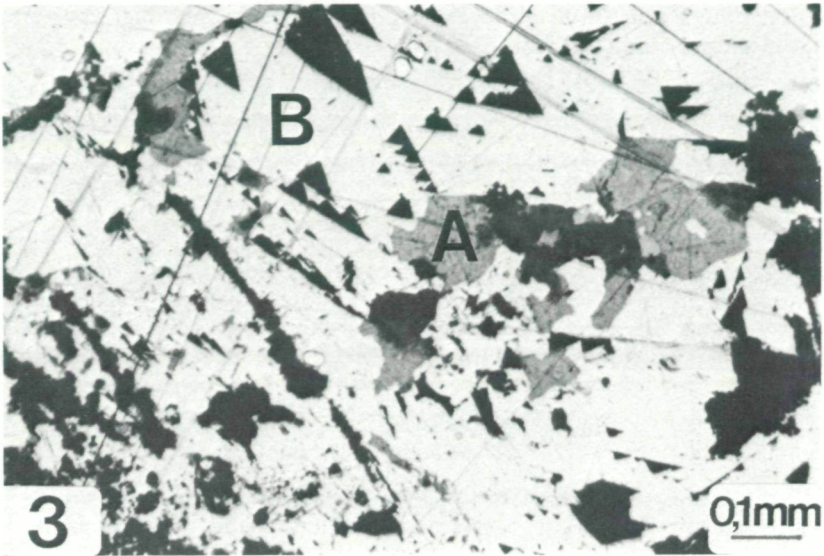


Abb. 3: Einschlüsse unregelmäßig geformter Akanthit-Körner (A) in Bleiglanz (B). 1 N.

### DIE FREIBERGIT-ÄHNLICHE FAHLERZ-KOMPONENTE

Das Auftreten der selten über 20  $\mu\text{m}$  großen, xenomorphen Körner ist dadurch gekennzeichnet, daß sie immer nur in einigem Abstand von den Bleiglanzpartien, in an Sekundärmineralen reichen Stellen beobachtet werden. Die im Farbeindruck an Rotgültigerz erinnernde Phase (deutlich blaustichig gegen Bleiglanz) zeigt häufig Innenreflexe (besonders in Öl!), deren Farbton von tiefrot bis orangerot in dünnen Schichten variieren kann. Das Reflexionsvermögen (%) in Luft beträgt: 480 nm : 29.5, 546 nm : 27.5, 589 nm : 24.0, 644 nm : 23.5. Nahezu alle untersuchten Körner sind isotrop, bei einigen ist eine allerdings geringe Anisotropie erkennbar. Manche Körner zeigen bei Betrachtung mit dem Immersionsobjektiv (50 $\times$ ) und bei starker Beleuchtung eine immerhin merkliche Lichtätzung, die Korngrenzen entwickelt. Bei 1200facher Vergrößerung sieht man deutlich, daß jene Körner mit besonders intensiver Lichtätzung von einem Netzwerk 2 bis 3  $\mu\text{m}$  dünner Gängchen eines geringfügig helleren Minerals (etwa weißgrau gegen Freibergit) durchzogen werden. Die Lichtätzung setzt ausschließlich an diesem Netzwerk ein, das nach Mikrosonden-Untersuchungen aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  besteht. Da diese Durchaderung keinem nachträglich angelegten Rißsystem folgt und auch zumeist nicht an den Außenrand der Freibergitkörner reicht, dürfte keine zementative

Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  vorliegen, sondern es dürfte sich hier eher um entmischungssähnliche Strukturen handeln.

Mikrosondenanalysen wurden von T. T. CHEN mit einem MAC-Modell 400 bei 20 KV und den folgenden Standards und Emissionslinien ausgeführt: Enargit ( $\text{AsK}_\alpha$ ), Chalkostibit ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{SbL}_\alpha$ ,  $\text{SK}_\alpha$ ), Zinkblende synthet. ( $\text{ZnK}_\alpha$ ),  $\text{AgSbS}_2$  synthet. ( $\text{AgL}_\alpha$ ), Argentopyrit ( $\text{FeK}_\alpha$ ),  $\text{Pd}_3\text{HgTe}_3$  synthet. ( $\text{HgL}_\alpha$ ) und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  synthet. ( $\text{BiL}_\alpha$ ). Alle Daten wurden nach einem von EMPADR VII (RUCKLIDGE & GASPARRINI 1969) modifizierten Computerprogramm korrigiert. Die Analysen sind in Tab. I zusammengestellt und werden mit jenen von Mt. Isa, Queensland (RILEY 1974), und Freibergitanalysen verschiedener Fundorte (104) verglichen. Die Variation im Chemismus des Salzburger Freibergits kann ohne Berücksichtigung der minimalen Hg- und Bi-Gehalte durch nachstehende Formel wiedergegeben werden:  $(\text{Ag}_{9,6-10,4}\text{Cu}_{0,8-1,6})_{10,4-12}(\text{Zn}_{1,8-2,1}\text{Fe}_{0,0-0,1})_{1,8-2,2}(\text{Sb}_{3,3-3,9}\text{As}_{0,1-0,4})_{3,4-4,3}\text{S}_{13}$ . Der Ag-Gehalt schwankt

Tab. I

Mikrosondenanalysen (in Gew.-%) von Freibergit von Salzburg und ein Vergleich mit Freibergiten von Mt. Isa (Queensland, Australien) und anderen Vorkommen

	Cu	Ag	Zn	Fe	Hg	As	Sb	Bi	S	Summe
1	2.3	47.5	6.8	0.2	0.2	0.2	23.2	–	19.8	100.2
2	2.5	49.6	6.5	0.2	–	0.2	22.4	–	20.0	101.4
3	4.3	46.9	6.5	0.2	–	0.4	22.1	–	20.0	100.4
4	4.8	45.5	6.2	0.1	0.3	0.9	21.5	0.3	19.7	99.3
5	4.1	46.0	6.3	0.1	0.2	1.4	20.7	0.1	19.9	98.8
6	2.7	48.0	6.8	0.2	–	0.5	20.7	–	20.0	98.9
7	2.3	49.8	5.3	0.2	0.3	1.5	20.5	0.3	18.8	99.0
8	2.4	55.0	5.2	0.1	–	0.4	17.5	–	19.5	100.1
9	2.4	51.6	5.1	0.1	–	0.5	21.5	–	18.4	99.6
10	2.3	52.2	5.5	0.1	–	0.5	20.2	–	19.6	100.4
11	2.5	49.8	6.3	0.2	0.4	0.7	20.1	0.1	20.4	100.5
12	4.4	46.0	6.6	0.1	–	0.2	22.7	–	20.3	100.3
13	4.2	48.6	6.3	0.2	–	0.4	21.1	–	19.7	100.5
14	2.9	48.6	5.4	0.2	0.2	0.5	20.7	–	20.3	98.8
Mittel (1–14)	3.2	48.9	6.1	0.2	0.1	0.6	21.0	0.1	20.4	100.6

Formeln:

- Freibergit (Salzburg):  $(\text{Ag}_{9,6-10,4}\text{Cu}_{0,8-1,6})_{10,4-12}(\text{Zn}_{1,8-2,1}\text{Fe}_{0,0-0,1})_{1,8-2,2}(\text{Sb}_{3,3-3,9}\text{As}_{0,1-0,4})_{3,4-4,3}\text{S}_{13}$   
arithmetisches Mittel (14 A.):  $(\text{Ag}_{9,3}\text{Cu}_{1,0})_{10,3}(\text{Zn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1})_{2,0}(\text{Sb}_{3,5}\text{As}_{0,2})_{3,7}\text{S}_{13}$
- Freibergit (Mt. Isa):  
(RILEY 1974)  $(\text{Ag, Cu})_{9,2-11,5}(\text{Fe, Zn})_{1,6-2,3}(\text{Sb, As})_{3,9-4,4}\text{S}_{13}$   
arithmetisches Mittel (28 A.):  $(\text{Ag}_{4,8}\text{Cu}_{5,3})_{10,1}(\text{Fe}_{1,7}\text{Zn}_{0,3})_{2,0}(\text{Sb}_{4,1}\text{As}_{0,1})_{4,2}\text{S}_{13}$
- Freibergit (versch. Vorkommen; nach RILEY 1974):  $(\text{Cu, Ag, Fe, Zn})_{9,4-14,2}(\text{Sb, As})_{2,8-4,8}\text{S}_{13}$

demnach zwischen 45.5 und 55 Gew.-% und liegt im Durchschnitt bei 49 Gew.-%. Diese Werte repräsentieren damit die höchsten derzeit bekannten Ag-Gehalte in Fahlerzen und übertreffen die von PETRUK (1971) und auch von RILEY (1974) mitgeteilten Maximalwerte (36 bzw. 42.5 Gew.-%). Der von RILEY postulierte höchstmögliche Ag-Gehalt von 51 Gew.-% wird von den Analysen 2, 6, 7, 11, 13, 14 nahezu erreicht, von den Analysen 8–10 sogar übertroffen! Der in Analyse 8 angegebene Wert (55 Gew.-% Ag) nähert sich bis auf 4 Gew.-% dem aus der Formel des Ag-reichen Endgliedes der Mischkristallreihe Tetraedrit $\ast$ (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) – Freibergit (Ag<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) errechenbaren Gehalt von 58.9 Gew.-%. – Es scheint jedoch, daß derartig silberreiche Fahlerze sehr empfindlich auf eine Änderung der P-T-Bedingungen reagieren und einen Teil ihres Silbergehaltes entmischungsartig abbauen, wie dies eventuell durch das Ag<sub>2</sub>S-Netzwerk angedeutet sein könnte.

RAMDOHR (1975) beobachtet bei den grünen Cu-As-Fahlerzen (Tennantit) eine Zunahme der Blaukomponente mit steigendem Ag-Gehalt. Er findet außerdem, daß die Innenreflexe bei hohen Ag-Gehalten (auch solchen von Bi und Hg) nahezu fehlen. Inwieweit der hohe Ag-Gehalt des Salzburger Freibergits mit dem auffallend blauen Farbton in Zusammenhang zu bringen ist, kann hier nicht entschieden werden. Daß jedoch im Gegensatz zu RAMDOHR trotz des extrem hohen Ag-Gehaltes zahlreiche Innenreflexe (wie bei einem Rotgültigerz!) vorliegen, mag darin begründet sein, daß der Cu-(als auch Fe-)Gehalt des Salzburger Freibergits minimal ist und Zn offensichtlich in diesem Zusammenhang keine Rolle spielt.

Die röntgenographische Auswertung einer Pulveraufnahme, die aufgrund der winzigen Substanzmenge nur sehr undeutliche Reflexe zeigt, deutet zur Fahlerzgruppe hin. Die Untersuchungen werden fortgesetzt, vor allem, um die von RILEY ausgesprochene Vermutung bestätigen zu können, wonach extrem Ag-reiche Fahlerze (Freibergite) eine dem Tetraedrit vergleichbare Gitterkonstante haben sollten! RILEY beobachtete an Freibergiten von Mt. Isa eine systematische Zunahme der Gitterkonstante mit steigendem Ag-Gehalt bis etwa zu einer „Grenze“ von 20 Gew.-% Ag, bei weiterem Ag-Einbau ihre kontinuierliche Abnahme. Diese „Grenze“ sollte nach diesem Autor auch für die Nomenklatur Ag-hältiger Fahlerze einen Richtwert darstellen, indem Fahlerze mit  $\leq$  20 Gew.-% Ag als „Ag-hältige Fahlerze“, mit  $>$  20 Gew.-% Ag als „Freibergite“ zu bezeichnen wären.

Über die Natur der Ag-Träger in den Tauernerzen war bislang so gut wie nichts bekannt, und vielfach war und ist man der Meinung, daß silberhältiges Gold und „Ag-hältiger Bleiglanz“ die einzigen Quellen des Silbers gewesen seien. Untersuchungen von PAAR (1978), MEIXNER (1977) und GÜNTHER (1978) haben nunmehr gezeigt, daß eine Vielfalt von Ag-Trägern existiert, die für den z. T. hohen Ag-Gehalt des Bleiglanzes in Edelmetall-Lagerstätten der Hohen Tauern verantwortlich sind. Ein-

schlüsse von Polybasit, Pyrrargyrit und Miargyrit finden sich in Bleierzen (Bleiglanz), die beim Bau des Verbindungsstollens zwischen Malta- und Pöllatal (Kärnten) in einer 0.5 m mächtigen Gangzone im Gneis angetroffen wurden (MEIXNER 1977). Bleiglanz-reiche Proben des Radhausberges führen als wichtigen Ag-Träger Hessit, der hier in Paragenese mit den Bi-Erzen Tetradymit, Cosalit und Wismutglanz auftritt (PAAR 1978). Schließlich enthält eine Ag-reiche Probe (mit Bleiglanz, Fahlerz, Zinkblende usw.) aus der an Ramsau-Dolomite gebundenen Pb-Zn-Lagerstätte der Frommeralpe (am S-Rand des Tennengebirges) als Ag-Träger Pyrrargyrit, Miargyrit, Polybasit und Stephanit (GÜNTHER 1977&1978).

Die noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen zeigen jedenfalls (von mineralogisch interessanten Details abgesehen), daß die „Alten“ reichhaltige (wenn auch lokal begrenzte) Zementationserze verhaut haben müssen. Daß der Bergbau im Bereich der „Knappenstube“ über ein etwas erweitertes Schurfstadium nicht hinausgegangen sein dürfte, mag darin gelegen haben, daß die oberflächennahen Zementationserze bald abgebaut und die Primärerze auch für damalige Verhältnisse zu arm waren.

Die Verfasser sind Herrn Univ.-Prof. Dr. H. MEIXNER für die Beschaffung einer Samsonitprobe zu Vergleichszwecken und für fachlichen Rat zu Dank verpflichtet. Frau Mag. S. RUSCHA fertigte eine Pulveraufnahme an.

## LITERATUR

- CANAVAL, R. (1926): Die Erzvorkommen nächst der Großglockner-Hochalpenstraße. – Berg- u. Hüttenmänn. Jb. 74.
- CORNELIUS, H. P., & CLAR, E. (1939): Geologie des Großglocknergebietes (I. Teil). – Abh. Zweiganst. Wien d. Reichsst. f. Bodenforsch. XXV/1.
- GÜNTHER, W. (1977): Blei-Zinkerz-Lagerstätten in den nördlichen Kalkalpen des Bundeslandes Salzburg. – Der Karinthin 76:290–294.
- (1978): Die Mineral- und Erzlagerstätten am S-Rand des Tennengebirges, Salzburg. – Hausarbeit am mineralog.-petrograph. Institut d. Univ. Salzburg (in Vorbereitung).
- MEIXNER, H. (1977): Neue Mineralfunde aus Österreich XXVII. – Carinthia II, 167./87.9.
- PAAR, W. (1978): Die Uranknollen-Paragenese von Mitterberg (Salzburg, Österreich). – N. Jb. Miner. Abh. (in Druck).
- PETRUK, W., et al. (1973): Characteristics of the sulphides in the silver arsenic deposits of the Cobalt Gowganda Region, Ontario. – Canad. Miner. 11:196–231.
- RAMDOHR, P. (1975): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. – Akademie-Verlag, Berlin; pp. 603/604.
- RILEY, J. F. (1974): The tetradrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag orebody. – Mineral. Deposita (Berl.) 9:117–124.
- RUCKLIDGE, J. C., & GASPARRINI, E. C. (1969): Electron microprobe analytical data reduction. EMPADR VII. – Dept. Geol. Univ. Toronto.
- WALLACK, F. (1949): Die Großglockner Hochalpenstraße. Die Geschichte ihres Baues. – Wien, Springer Verlag.

Anschrift der Verfasser: Dipl.-Ing. Dr. Werner PAAR & stud. phil. W. GÜNTHER, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Salzburg, Akademiestraße 26, A-5020 Salzburg; Dr. T. T. CHEN, Mineral Sciences Laboratories, Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario K1A 0G1.