

Silberamalgam, Quecksilber, Cinnabarit und Pharmakosiderit aus einer Tetraedrit-Vererzung bei Tratten im Gailtal

Von Manfred PUTTNER

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

Zusammenfassung: Aus einer Tetraedritvererzung bei Tratten nahe St. Stefan im Gailtal (Kärnten) wurde ein silberweißes, metallisch glänzendes Erz als ein Silberamalgam – eine intermetallische Verbindung von Silber und Quecksilber – nachgewiesen. Neubestimmungen sind darüber hinaus: Quecksilber, Cinnabarit, Pharmakosiderit und Baryt. Diese treten, angeführt vom Tirolit, abwechselnd mit dem Silberamalgam, Tetraedrit, Azurit, Dickit, Erythrin, Malachit und zwei mit REM/EDX analysierten, aber nicht zuordenbaren Mineralen auf. Zum Fahlerz erfolgt eine Ergänzung und Klarstellung.

Summary: From the Tratten tetrahedrite-deposit near St. Stefan im Gailtal, Carinthia, a silver-white metal gleaming ore was proved as an amalgam, mercurian silver. New determinations are moreover: mercury, cinnabar, pharmacosiderite and barite. They alternately occur, leaded by tyrolite, with mercurian silver, tetrahedrite, azurite, dickite, erythrite, malachite and two minerals which have been analysed by SEM/EDX, but not identified till now. Additional comments on fahlore follow.

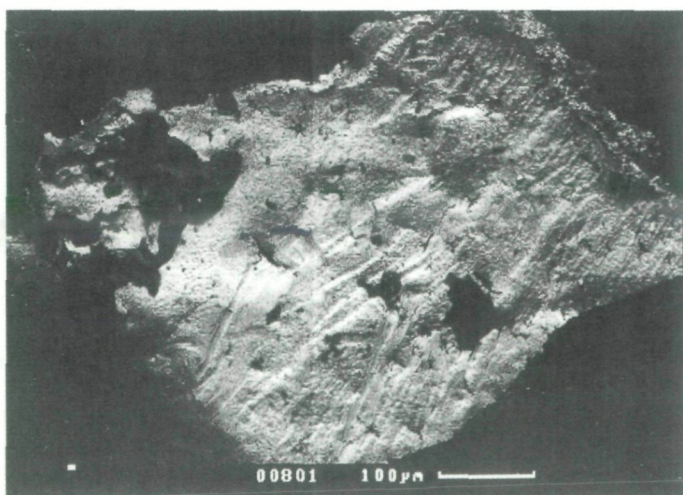


Abb. 1:
Oberflächen-
Feinstruktur des
Silberamalgams
von Tratten.

ZUR MINERALISATION

Eine Kupfervererzung „ . . . auf der Tratten bei St. Stephan im Gail-Thale, mit Azurit, Malachit und Tetraedrit auf kleinen Quarzgängen im Thonschiefer.“ wird schon von ZEPHAROVIC (1873) erwähnt. MEIXNER (1957) übernimmt diese Angaben und berichtet über Anflüge von Erythrin neben Malachit auf verwittertem Fahlerz.

Experten der Fachabteilung Rohstoffgeologie der Geologischen Bundesanstalt Wien stellten umfangreiche Untersuchungen über das Rohstoffpotential der westlichen Gailtaler Alpen an. Dem „Projektbericht September 1986“ ist zu entnehmen, daß es sich bei dem uns interessierenden Gebiet „Tratten – Matschiedl“ um einen mittelalterlichen Kupferbergbau, mit mehreren Erzausbissen, Einbauten, Halden und Pingen, handelt. Als wichtigste Einbaue werden der Katharina-Stollen im Bach südlich des Gehöftes Moritsch und der Hermann-Stollen im Trattenbachgraben genannt. Die Lagerstätte befindet sich in Quarzphylliten mit NW-SE-streichenden Grüngesteinszügen (Amphibolitbrekzie), in welchen eine 3 bis 5 m mächtige Quarzzone auftritt. Die Kupfervererzung ist an die Grüngesteine mit der Quarzzone gebunden. Die Vererzung besteht aus Tetraedrit mit Nestern und Adern von Chalkopyrit, mit in diesem Erzgemenge feinst verteiltem Skutterudit. Außer den besagten Mineralen wurden Pyrit, Annabergit, Covellin sowie Titanit oder Anatas nach Titanit und auch Blei angegeben. Als Gangarten fungieren Dolomit, Calcit, Ankerit und Quarz. Der Co-Ni-Gehalt dieser Lagerstätte wurde mit unter 0,1% ermittelt; der Cu-Gehalt des Fahlerzes mit 15,19% bzw. 19,65% (ZEZULA 1986; siehe dazu auch bei FRIEDRICH 1968).

In der Folge wurden Proben röntgenografisch überprüft und als Tirolit und Dickit charakterisiert (NIEDERMAYR et al. 1989).

ZUR HERKUNFT DES UNTERSUCHUNGSMATERIALS

Der Autor sammelte im Herbst 1988 am Vorort des östlich des Trattenbaches in Sh. 806 m angeschlagenen Hermann-Stollens einige Belegstücke mit Erythrin. Für die Probennahme war freilich ein beim Mundloch durch Azurit und Malachit gekennzeichnete Erzausbiß erfolgversprechender. Bei einem späteren Besuch der Fundstelle mußte er jedoch feststellen, daß dieser Bereich nahezu ganz abgebaut und der Stolleneingang mit dem dabei angefallenen (tauben) Material zugeschüttet worden war. Auf den Klufflächen eines etwa 20 cm mächtigen Derbyquarzganges zeigten sich nur mehr spärlich Azurit- und Tirolitbeläge. Ausdauerndes Meißeln führte wieder an die Vererzung und die Sekundärbildungen heran. Somit konnte jenes Material gewonnen werden, das den Gegenstand dieses Berichtes bildet: Proben mit Tetraedrit, Silberamalgam, Quecksilber, Cinnabarit, Pharmakosiderit, Azurit, Baryt, Dickit, Erythrin, Malachit, Tirolit und zwei nicht benennbaren Mineralobjekten.

NACHWEISE UND MERKMALE DER MINERALPHASEN

Intermetallische Verbindungen von Silber und Quecksilber – Silberamalgame

Silberamalgame in der Natur sind schon seit dem 17. Jahrhundert bekannt. Sie galten von jeher als Rarität und traten eher in mikroskopischem Ausmaß denn in Form von millimetergroßen Kristallen auf. Das erste nachgewiesene Vorkommen dürfte die Kupferlagerstätte Sala in Mittelschweden gewesen sein. Weitere, zugleich auch die bedeutendsten, sind der Landsberg bei Obermoschel (Moschellandsbergit) und andere Pfälzer Quecksilbergruben, mit trefflichen Kristallbildungen – ansonsten die Kupferbergbaue bei Arquero sowie Bordos in Chile und nicht zuletzt der norwegische Silberbezirk Kongsberg bei Oslo.

Im Amalgam vom Landsberg wurden im Jahr 1972 zwei neue Silberamalgame entdeckt und definiert (Paraschachnerit und Schachnerit); ein neues Amalgam (Luanheit) 1984 in Korngrößen bis 10 µm in einer Goldseife am Luanhe-Fluß in der chinesischen Provinz Hebei; schließlich, 1986, wieder ein neues (Eugenit) in der Kupferlagerstätte Sieroszowice bei Lubin in Südpolen, in bis 4 mm messenden Körnern, und zur selben Zeit auch in der Kupfervererzung der Southwest Mine in Bisbee/Arizona, nahe der mexikanischen Grenze, als winzige silbrige Einsprenglinge im Cuprit.

Silberamalgam-Funde aus unseren Tagen stammen aus zwei für ihre Mineralartenvielfalt berühmten Erzlagerstätten: dem Bergbaurevier Příbram in der Tschechoslowakei, als µm dicke poröse Säume um Silber oder selbständige Körner von mikroskopischer Größe (KOLESAR 1990), sowie der Tsumeb-Mine in Namibia, Afrika. In dieser im Vorjahr geschlossenen Grube traten in der Oxidationszone in 1.600 m Tiefe bis einige Millimeter große, oktaedrische Silberamalgam-Kristalle in Kombination mit Würfelflächen auf (GEBHARD und SCHLÜTER 1994). Mit dem Thema „Silberamalgam von Tsumeb“ befaßte sich ausführlich auch KRAUSE (1995).

Als Ag-Hg-Mineralphasen sind gemäß dem „Glossary of Mineral Species“ (FLEISCHER and MANDARINO 1995) anerkannt:

Eugenit	$Ag_{11}Hg_2$	kubisch	Verh. 5.50
Luanheit	Ag_3Hg	hexagonal	3.00
Moschellandsbergit	Ag_2Hg_3	kubisch	0.67
Paraschachnerit	Ag_3Hg_2	orthorhombisch	1.50
Schachnerit	$Ag_{1.1}Hg_{0.9}$	hexagonal	1.22

Seinerzeit gebräuchliche Namen wie *Arquerit*, *Bordosit*, *Kongsbergit* und *Landsbergit* scheinen darin als gültig nicht mehr auf.

Auf den mit Tetraedrit vererzten Gangproben von Tratten zeigen sich etliche, bis zu einem Millimeter große und auffallend silberweiße Zwickelfüllungen im Quarz. Der Autor dachte dabei gleich an ein Silberamalgam. Im Bruch verfügt diese Phase über einen starken metallischen Glanz und ist ausgesprochen spröde. Unregelmäßig geformte, gleichartige Aggregate sind in Kavernen, mit zellig-porösen Füllmassen von Ankerit, vorhanden. Auf Quarz-

Matrix lagern weiters körnige oder blechförmige Aggregate. Im Umfeld dieser metallischen Phase pflegen Cinnabarit und Quecksilber, aber auch der allgegenwärtige Tirolit, kaum oxidierte Tetraedrit/Chalkopyrit-Massen und mitunter Pharmakosiderit zu sein.

Seit der Aufsammlung kontaktierte der Verfasser mehrere Fachinstitute im Ausland, um das vermeintliche Silberamalgam untersuchen zu lassen. Eine Probe wurde, apparativ verzögert, nun RF-analytisch (Röntgenfluoreszenz) überprüft. Wie als gewiß vorausgesetzt, konnten Ag und Hg nachgewiesen werden; geringe Cu- und Fe-Gehalte waren durch Verunreinigungen bedingt. Und damit war Silberamalgam bestätigt! (Analytiker: Herr Dr. Peter KOLE-SAR, Universität Prag.) Etwa zeitgleich erfolgte eine energiedispersive Analyse im Raster-Elektronenmikroskop, ausgeführt von Herrn Dr. Thomas RA-BER (Universität des Saarlandes), die ebenfalls Amalgam ergab (Tabelle 1).

chemische Zusammensetzung in Atomprozent [%]	
Quecksilber (Hg)	Silber (Ag)
35.15	64.85
Amalgam $\text{Ag}_{1.84}\text{Hg}$	

Tabelle 1: Halbquantitative EDX-Analyse (ZAF-Korrektur, interner Standard, 20 keV, unbedampft); Silberamalgam aus Tratten im Gailtal.

Die aus der Tetraedritvererzung von Tratten nachgewiesene, intermetallische Verbindung von Silber und Quecksilber paßt ihrer chemischen Zusammensetzung nach (Verhältnis 1.84) zu keiner der entsprechenden, definierten Phasen. Paraschachnerit, Ag_3Hg_2 , (Verhältnis 1.50) wäre diesem Silberamalgam eventuell am nächsten gekommen, scheidet aber, auch aufgrund eines nun erhaltenen Beugungsdiagrammes, ebenfalls aus. Die Abbildung 1 gibt die Topografie des Silberamalgams preis.

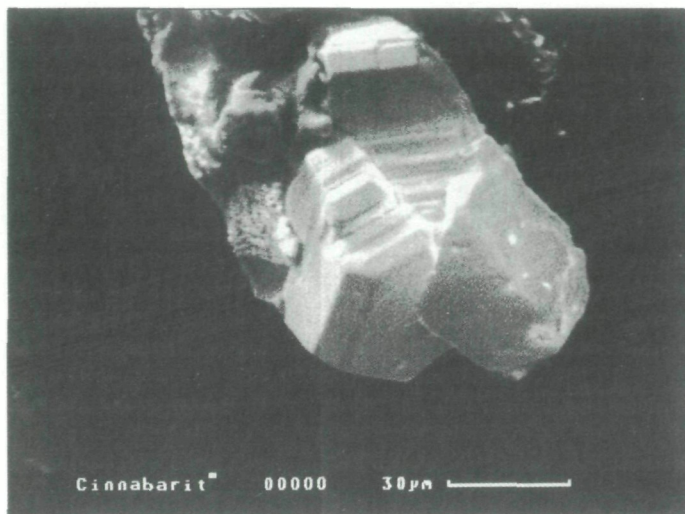
Zum Paraschachnerit wird randbemerkt, daß dieser samt dem Schachnerit bei erzmikroskopischen Untersuchungen an den Silberamalgamen vom Landsberg als natürliche Neubildung beobachtet, untersucht und erstbeschrieben worden ist (SEELIGER und MÜCKE 1972), wobei Moschellandsbergit („Landsbergit“) im Sinne einer allmählichen Demercurierung mitunter in den hexagonalen Schachnerit übergeht, sich aber häufiger direkt orthorhombischer Paraschachnerit bildet. Herrn Prof. Dr. Arno MÜCKE (Universität Göttingen) ist der Verfasser für die Bereitstellung von Literatur über Silberamalgame sehr verbunden.

Österreichweit sind natürlich gebildete Silberamalgame aus dem Bergbaugebiet Leogang (Salzburg) bekannt.

Quecksilber

Über drusigem Quarz ist Hg in den ihm wesensgemäßen Kügelchen in unmittelbarer Nähe von Tetraedrit/Chalkopyrit, Silberamalgam und Cinnabarit präsent. Auch hier fehlt Tirolit nicht. Da er, in dünnen Krusten, andersartig anmutete, wurde er einer Diffraktion unterzogen (Analytiker: Herr Diplom-Mineraloge Dr. Gerhard MÜLLER, Saarbrücken-Scheidt).

Abb. 2:
Aggregat aus
Cinnabarit-
Kristallen von der
Tetraedrit-
Vererzung bei
Tratten.



Cinnabarit

Bei einigen Tetraedrit-Gangproben, auf denen der sonst häufige Azurit mit dem Tirolit nicht wetthalten kann, sind – in 3 mm weiten Drusen – den Quarzen zinnoberrrote Kriställchen aufgewachsen (Abb. 2). Eine qualitative EDX-Analyse ergab, wie bereits vermutet, die Elemente Hg und S und somit die Identität mit Cinnabarit. Aufgrund der Überlappung der beiden Hauptsignale wäre, wie Herr Dr. RABER wissen ließ, eine quantitative Analyse nicht sinnvoll gewesen. Die Kriställchen können auch flächenreich entwickelt sein und geben einen lebhaften Glanz her. Einer der Cinnabarit-Kristalle sitzt auf dünnem Tirolitbelag, welcher in der Druse einen Bergkristall umgibt. Einmal abgesehen von den derben Partien, kommt Cinnabarit auch in lockeren Krümen gemeinsam mit Quecksilber, dem Silberamalgam und Malachit vor.

Pharmakosiderit

Überaus kleine gelbliche Hexaeder, mit Kantenlängen bis zu 15 µm, auf den Klüftflächen von Quarz (Abb. 3) neben Tetraedrit sind Pharmakosiderit. Wie wir der Tabelle 2 entnehmen können, sind diese Würfelchen kaliumfrei. Es handelt sich hierbei um die bariumhaltige Varietät.

Chemische Zusammensetzung in Atomprozent [%]			
Barium (Ba)	Eisen (Fe)	Kupfer (Cu)	Arsen (As)
6.69	42.63	6.83	43.85
$Ba_{0.6}Fe_4(AsO_4)_{4.11}$ (ber. auf Fe=4.0) → Barium-Pharmakosiderit: $(Ba, Ca)_{0.5-1}Fe_4[(OH)_{4-5} (AsO_4)_3] \cdot 5-7H_2O$			

* Kupfer dürfte vom Untergrund stammen - dadurch auch ein etwas erhöhter Arsengehalt

Tabelle 2: Halbquantitative EDX-Analyse (ZAF-Korrektur) von Ba-haltigem Pharmakosiderit aus Tratten im Gailtal.

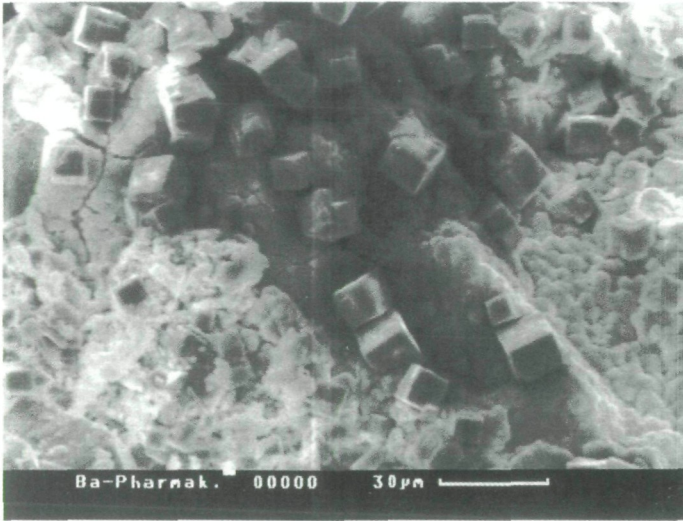


Abb. 3:
Gelbliche
Pharmakosiderit-
Kriställchen
(Ba-haltig) auf
Quarz; Tratten
im Gailtal.

Auf diesen Proben befinden sich außerdem Tirolit, Azurit, Cinnabarit und klare, dünntafelige Baryt-Täfelchen. – Dem Barium-Pharmakosiderit hat man seine Präferenz als eigene Art nicht belassen; er wird nomenklatorisch als Pharmakosiderit geführt (FLEISCHER and MANDARINO 1995).

Mit REM-EDX untersuchte, nicht zugeordnete Minerale

Hellgrüne, glasglänzende krustige Aggregate neben Azurit sowie zellig-porösen Belägen nach Ankerit über Quarz zeitigten bei der EDX-Analyse ein Mineralgemenge, ein Kalium-Eisen-Kupfer-Alumo-Silikat. Dies führt zur Formel $K_{0.18}Fe_{0.24}CuAl_{1.54}Si_{4.96}$ (berechnet auf $Cu=1.00$). Die verfügbare Substanzmenge reicht für eine Röntgenstrahl-Beugungsanalyse nicht aus.

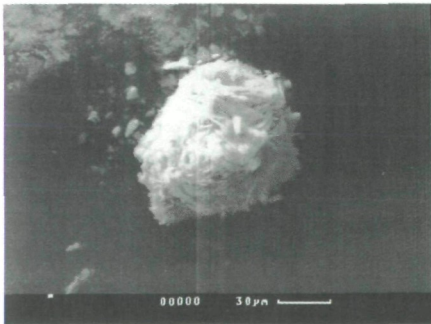


Abb. 4: Lichtblaues, bällchenförmiges Aggregat eines wegen seines geringen Ausmaßes nicht näher identifizierbaren Calcium-Kupfer-Arsenatminerals aus der Vererzung von Tratten.

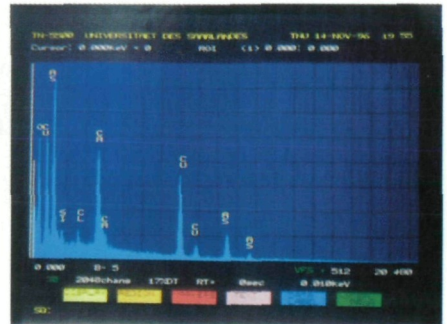


Abb. 5: EDX-Spektrum des vermessenen, in der Abbildung 4 dargestellten Kristall-Aggregates.

Über Dickit-Schichten verteilte Tirolit-Rosetten sind auf den Proben teilweise mit kräftig rosa gefärbten Erythrin-Sphärolithen assoziiert; daneben erscheint auch Pharmakosiderit. Bei sehr starker binokularer Vergrößerung werden dem Betrachter ferner äußerst winzige – auf Dickit-Belag gebettete, aber ganz anders als Tirolit ausgebildete – lichtblaue bällchenförmige Aggregate gewahrt. Annähernd blättrige, seidig schimmernde Kriställchen bauen sie auf (Abb. 4). Aufgrund des Ergebnisses der halbquantitativen EDX-Analyse (Probe unbehandelt vermessen) liegt ein antimonhaltiges Calcium-Kupfer-Arsenat vor. Die empirische Formel (berechnet auf [(As,Sb)O₄]=1.00) lautet: Ca_{0.30}Cu_{0.68}(As_{0.86}Sb_{0.16}O₄)(SiO₄)_{0.05}Cl_{0.07}. Demnach könnte Klinotiroilit, Konichalcit, Richelsdorfit, Tirolit oder Shubnikovit in Frage kommen. Die Zuordnung zu einer Mineralart ist insofern schwierig, als das Problem mit Antimon darin besteht, daß dieses Element Arsen ersetzen kann, so daß Arsenate durchaus einen gewissen Antimon Gehalt aufweisen können. Antimon kann aber auch, wie beim Richelsdorfit, als metallähnlicher Bestandteil in der Formel aufscheinen. Das farbige EDX-Signalspektrum der Probe ist in Abbildung 5 dargestellt.

Zum Fahlerz – Tetraedrit

Das Fahlerz ist von den Lagerstättenkundlern als Tetraedrit abgesegnet. Dennoch wurde, im Zusammenhang mit dem As-haltigen Tirolit, in der Literatur die Annahme geäußert, es werde sich beim Fahlerz eher um den Tennantit (As anstelle von Sb) handeln. Diese Überlegung trifft hier – wie das völlige Fehlen von As im Fahlerz verbürgt (Tabelle 3) – allerdings nicht zu! Die Quelle des in den Sekundärmineralen enthaltenen Arsens ist vielmehr das Cobalt-Nickel-Arsenid Skutterudit, welches in feinen Körnchen das Erzgemenge Tetraedrit/Chalkopyrit durchwächst. Sein Chemismus ist im weiteren für die Bildung von Erythrin und Annabergit maßgeblich.

Der dunkelgraue, im frischen Bruch intensiv metallglänzende Tetraedrit bildet in den Gangarten Quarz und Dolomit/Calcit bis fingerbreite Lagen oder kleine Einsprenglinge. Anwesend ist stets Chalkopyrit; zuweilen Pyrit oder Silberamalgam. Malachit- und Azurit-Gängchen durchziehen jene Tetraedrit-Bereiche, die weitgehend zersetzt sind. Darin sind auch Azurit-Drusen und Cinnabarit eingeschlossen.

Chemische Zusammensetzung in Atomprozent [%]			
Kupfer (Cu) 41.47	Eisen (Fe) 4.14	Antimon (Sb) 12.69	Schwefel (S) 41.69
(Cu _{13.07} Fe _{1.30}) _{Σ14.37} Sb ₄ S _{13.14}		(ber. auf Sb=4.00)	

Tabelle 3: Halbquantitative EDX-Analyse (ZAF-Korrektur, interner Standard, 20 keV, unbedampft); Tetraedrit aus Tratten im Gailtal.

LITERATUR

- FLEISCHER M. and J. A. MANDARINO (1995): Glossary of Mineral Species 1995. – Mineral Record, Tucson, 280 S.
- FRIEDRICH, O. M. (1968): Die Vererzung der Ostalpen, gesehen als Glied des Gebirgsbaues. – Archiv f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen, Bd. 8.:50–51. Verl. Institut f. Mineralogie u. Gesteinskunde der Montan. Hochschule Leoben.

- GEBHARD, G. und J. SCHLÜTER (1994): Silberamalgam aus Tsumeb. Eine sensationelle Neubestimmung. – *Lapis*, 3:23–24;30.
- KOLESAR, P. (1990): Dyskrasit-Kristalle aus dem Bergbau-Revier Příbram in der Tschechoslowakei. – *Lapis*, 9:19–26.
- KRAUSE, W. (1995): Eine Paragenese mit Ferrilotharmeyerit, Chenevixit, Konichalcit, Cuproadammin und Silberamalgam von Tsumeb, Namibia. – *Mineralien-Welt*, 3:51–56.
- MEIXNER, H. (1957): Die Minerale Kärntens. I. Teil, Systematische Übersicht und Fundorte, Carinthia II, 21. Sh.:1–147.
- NIEDERMAYR, G., F. BRANDSTÄTTER, E. KIRCHNER, B. MOSER und W. POSTL (1989): Neue Mineralfunde aus Österreich XXXVIII. – *Carinthia II*, 179./99.:237–238.
- SEELIGER, E. und A. MÜCKE (1972): Para-Schachnerit, $Ag_{1.2}Hg_{0.8}$, und Schachnerit, $Ag_{1.1}Hg_{0.9}$, vom Landsberg bei Obermoschel, Pfalz. – *N. Jb. Miner. Abh.*, 117:1–18.
- ZEPHAROVIC; V. R. v. (1873): *Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich*. – Bd. II., Verl. W. BRAUMÜLLER, Wien.
- ZEZULA, G. (1986): Rohstoffpotential Westliche Gailtaler Alpen. KA 83 c/84. – *Berichte der Geolog. Bundesanstalt*, 2, 155 S., Wien.