

Ein Silber-Gold-Amalgam, Spionkopit und Yarrowit aus dem Grazer Schloßberg, Steiermark

Hans-Peter BOJAR und Walter POSTL

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

Einleitung

Der im Zentrum von Graz bis auf 473 m SH herausragende Schloßberg wird von dickbankigem, stark zerbrochenen und geklüfteten Dolomit des tiefen Mitteldevons aufgebaut. Es wird ein tieferer Komplex heller und ein höherer Komplex dunkler Dolomite unterschieden, wie dies für die Dolomit-Sandstein-Folge des Grazer Berglandes (Grazer Paläozoikum) charakteristisch ist.

Eine Übersicht über die geologischen Verhältnisse sowie über die überwiegend im vorigen Jahrhundert gemachten Mineralfunde haben jüngst GRÄF & POSTL (1998) vorgestellt. Im Zuge dieser Recherchen bekam einer der Verfasser (W. P.) Originalprobenmaterial einer kleinen Kupfer-Vererzung aus dem Schloßberginneren von Herrn Univ.-Prof. Dr. Viktor Maurin für Bearbeitungszwecke zur Verfügung gestellt. Bei den kürzlich erfolgten erz- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte ein Ag-Au-Amalgam nachgewiesen werden. Über diese Untersuchungsergebnisse haben bereits GRÄF & POSTL (1998) kurz berichtet, Details werden erstmals in der vorliegenden Arbeit vorgestellt.

Lage und Beschreibung der Vererzung aus der Literatur:

Die oben erwähnte Kupfer-Vererzung wurde im Jahre 1944 beim Luftschutzbau hinter dem Hause Sporgasse 13 angefahren, wobei V. Maurin seinerzeit auch die Probennahme und im Anschluß KOPETZKY-WÜNSCH (1947) bzw. HERITSCH et al. (1951) wissenschaftliche Bearbeitungen durchführten.

HERITSCH et al. (1951) gaben folgenden Situationsbericht: "Der Stollen verläuft in NO-SW-Richtung, ungefähr parallel zur Sporgasse und geht vom Mundloch ab im hellgrauen, dichten, unterdevonischen Dolomit des

Schloßberges. Nach 20 m steht, durch 12 m aufgeschlossen, spätiger, weißer Dolomit an, worauf wieder der dichte Dolomit des Schloßberges folgt. In dem spätigen, weißen Dolomit treten die im folgenden beschriebenen Minerale auf. Sie sind, wie die Handstücke zeigen, an eine im spätigen Dolomit auftretende Vererzungskruste von 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 cm Mächtigkeit gebunden."

"Neuerliche Begehungen des Stollens nach dem Kriege konnten in dem teilweise schon verbrochenen Stollen die Lagerung des spätigen Dolomites und der Vererzung nicht eindeutig klären. Darnach scheint der spätige, weiße Dolomit einen steilen Gang mit Streichrichtung N-S zu bilden. Ob ein Zusammenhang mit dem sonstigen Kluftsystem des Schloßberges besteht, ist nicht mehr zu entscheiden. Die Vererzung war nur eine sehr kleine Bildung, die beim Vortrieb des Stollens abgebaut wurde, so daß jetzt davon keine Spuren mehr zu finden sind."

KOPETZKY-WÜNSCH (1947) lieferte folgende Handstückbeschreibung:

"Makroskopisch kann man an der Vererzung Pyrit, Kupferkies, Malachit und Eisenhydroxyd deutlich unterscheiden und erkennen. Ein schwarz-grau glänzendes Erz nimmt ab und zu geringe Flächen ein; bei näherer Betrachtung findet man dieses Erz auch als Umrandung von Kupferkies, woraus geschlossen wird, daß es Kupferkies verdrängt, Eisenhydroxyd kann als Zersetzungsprodukt angesehen werden. Als Oxydationserz: Malachit."

"Pyrit findet sich nicht nur in der schmalen Vererzungsschicht, sondern auch vereinzelt, meistens ohne deutliche Kristallgestalt, im Dolomit. Größtenteils sind diese Pyrite durch Eisengehalt des Dolomit und Kalkspates mit Eisenhydroxyd überzogen."

"An der oben genannten Stelle im Schloßberg wurde ein 1,2 cm großer Pyritkristall im spätigen Dolomit vorgefunden. Dieser Pyritkristall kann als Seltenheit betrachtet werden, da seine Flächen bis auf geringe Unebenheiten glatt und ohne eine Spur von Eisenhydroxyd geblieben sind." An Formen werden schließlich von HERITSCH et al. (1951) {210}, {430} und {111} angegeben. Von diesem im Privatbesitz von Prof. Maurin befindlichen Pyritkristall existieren Abbildungen bzw. Kristallzeichnungen in KOPETZKY-WÜNSCH (1947), HERITSCH et al. (1951), POSTL (1993) sowie GRÄF & POSTL (1998).

KOPETZKY-WÜNSCH (1947) stellte fest, daß sich der Kupferkies nur mehr spurenweise in der Vererzungskruste findet, da er vollkommen von Eisenhydroxyd und Kupferglanz verdrängt wurde. Die Bestimmung des Kupferglanzes erfolgte erzmikroskopisch bzw. mittels naßchemischer

Analysen. An Hand der Analysenergebnisse ist jedoch ersichtlich, daß das Probenmaterial durch Eisenhydroxyd und möglicherweise Cuprit stark verunreinigt war. HERITSCH et al. (1951) geben zusätzlich noch Röntgen-
daten bekannt, die schließlich die erzmikroskopische Bestimmung als
rhombischer Kupferglanz absicherten.

Neubearbeitung der Erze

Ende 1997 haben die Autoren unter der Führung von Mag. Gerald Pischinger (Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie, TU Graz) versucht, die Stelle, an der die Erzproben seinerzeit geborgen worden sind, zu eruieren. Leider sind in diesem Bereich die Stollenwände mit einer dicken Schicht aus Torkretbeton bedeckt. Einige Zehnermeter weiter ins Schloßberginnere ist jedoch der oben erwähnte spätige, weiße Dolomit auf einigen Laufmetern anstehend. Hinweise auf eine Vererzung konnten nicht beobachtet werden. Anläßlich einer im April 1998 unter der Führung von Prof. Maurin erfolgten Begehung im Garten hinter dem Hause Sackstraße Nr. 10 (?) wurde ein kleiner Obertageaufschluß mit spätigem Dolomit beprobt. Abgesehen von braun gefärbten Partien eisenschüssigen Calcits konnten auch in diesem Falle keine Spuren einer Kupfer-Vererzung festgestellt werden.

Somit mußten sich die Untersuchungen auf die wenigen Originalproben konzentrieren bzw. auf die von KOPETZKY-WÜNSCH (1947) bzw. HERITSCH et al. (1951) publizierten Angaben zurückgegriffen werden.

Die drei bis handtellergroßen Erzproben zeigen ein einheitliches Bild. Die max. 3 mm dicken, grün-braun-gefleckten Erzlagen wirken wie Kluffbeläge. An frischen Bruchstellen sind auch dunkelgrau gefärbte Erzpartien zu beobachten (siehe Abb. 54 in GRÄF & POSTL, 1998).

Von der Erzlage aller drei Proben wurden polierte An- und Dünnschliffe hergestellt. Im wesentlichen konnte der erzmikroskopische Befund von KOPETZKY-WÜNSCH (1947) bestätigt werden. Auch der den Chalkopyrit verdrängende "Kupferglanz" konnte in mehreren polierten An- und Dünnschliffen festgestellt werden. Eine röntgenographische Bestimmung (Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$) durch POSTL (1993) lieferte allerdings den ersten deutlichen Hinweis, daß es sich bei der Hauptphase nicht um "rhombischen Kupferglanz" (Chalkosin), sondern um den im äußeren Erscheinungsbild und Chemismus sehr ähnlichen Djurleit, $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, handelt, ein Kupfersulfid, das erst rund ein Jahrzehnt nach der Bearbeitung von KOPETZKY-WÜNSCH (1947) bzw. HERITSCH et al. (1951) erstmals weltweit beschrieben werden konnte.

	Amalgam	Chalkopyrit	Djurleit	Spionkopit	Yarrowit	Pyrit
Gew.%						
Ag	52,78	-	-	-	-	-
Au	20,39	-	-	-	-	-
Cu	4,62	34,80	77,68	73,37	68,43	-
Fe	-	31,22	1,50	-	-	54,60
Hg	23,17	-	-	-	-	-
S	-	34,76	21,28	28,80	31,81	47,37
Summe	100,96	100,78	100,46	102,17	100,24	101,97
Atom%						
Ag	62,63	-	-	-	-	-
Au	13,29	-	-	-	-	-
Cu	9,32	25,03	63,95	56,33	52,17	-
Fe	-	25,50	1,41	-	-	33,25
Hg	14,76	-	-	-	-	-
S	-	49,47	34,64	43,80	48,04	66,75
Z						
Ag	0,62	-	-	-	-	-
Au	0,13	-	-	-	-	-
Cu	0,09	1,01	1,85	1,29	1,08	-
Fe	-	1,03	-	-	-	0,99
Hg	0,15	-	-	-	-	-
S	-	2,00	1,00	1,00	1,00	2,00

Tabelle 1: EDX-Analysen (Gew.%) und Atomproportionen (Atom%) und Foremlkoeffizienten (Z) von Amalgam, Chalkopyrit, Djurleit, Spionkopit, Yarrowit und Pyrit aus dem Grazer Schloßberg. Jeol JSM6310 Raster-elektronenmikroskop mit Link-Oxford energiedispersivem System. Anregungsspannung 15 kV. Standards: Fe, Cu, S: Chalkopyrit, Ag: metallisches Ag, Au: Calaverit, Hg: Pd₃HgTe₃.

Allerdings kann aufgrund von Koinzidenzen einiger Reflexe von Djurleit und Chalkosin nicht grundsätzlich die Beteiligung von Chalkosin ausgeschlossen werden. Eine quantitative EDX-Analyse weist mit einem Cu:S-Verhältnis von 1.93 jedenfalls ebenfalls auf das Vorliegen von Djurleit hin (Tab. 1). Der Djurleit bildet z.T. mosaikartige Anhäufungen in der im wesentlichen aus Eisenhydroxid bestehenden Erzmatrix. Fallweise ist Djurleit in zwei im Auflicht blau gefärbte Phasen mit starken Anisotropie-Effekten umgewandelt. Die beiden Phasen unterscheiden sich vor allem im Reflexionsvermögen. Eine der Phasen ist dunkelblau, die zweite zeigt einen

helleren Blauton. Unter gekreuzten Polarisatoren sind diese Minerale orange gefärbt. *Die Phasen sind sowohl in Luft als auch im Ölobjektiv blau.* Im allgemeinen werden solche Bildungen als blaubleibender Covellin bezeichnet.

Untersuchungen an blaubleibendem Covellin von der Kupfer-Lagerstätte Spionkop-Creek und Yarrow-Creek in Alberta zeigten, daß es sich hierbei um zwei Minerale handelt: Yarrowit (Cu_9S_8) und Spionkopit ($\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$) (GOBLE, 1980). Natürliche Laugungsvorgänge unter oberflächennahen Bedingungen von Kupfersulfiden führen zur Bildung von immer kupferärmeren Sulfiden. Dies führt zum mineralogischen Wechsel von Djurleit ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$) zu Anilit ($\text{Cu}_{1,75}\text{S}$) zu Spionkopit ($\text{Cu}_{1,40}\text{S}$) zu Yarrowit ($\text{Cu}_{1,12}\text{S}$) und zu Covellin (CuS) (GOBLE, 1980; GOBLE, 1981). Allerdings zeigen diese im Cu:S-Verhältnis eine teilweise beträchtlich Schwankungsbreite. So werden für Yarrowit Cu : S-Verhältnisse von 1.0 bis zu 1.2 und für Spionkopit von 1.3 bis 1.5 angegeben.

Im Rasterelektronenmikroskop ergaben die beiden Minerale vom Grazer Schloßberg als dunkelgraue, bzw. mittelgraue Phasen (Abb. 1). EDX-Analysen der dunkelblauen Phase aus dem Schloßberg ergab ein Cu:S Verhältnis von 1.08 (Tab. 1). Die hellere Phase ergab ein Cu:S Verhältnis von 1.29. Daher wird angenommen, daß es sich bei diesen Phasen um Yarrowit (dunklere Phase) und Spionkopit (hellere Phase) handelt.

Der ursprünglich primäre Chalkopyrit ist in einigen Anschliffen zu beobachten. Die von KOPETZKY-WÜNSCH (1947) bzw. HERITSCH et al. (1951) gemachte Feststellung, daß dieser nur mehr spurenhaf vertreten und vom Kupferglanz verdrängt wird, kann bestätigt werden. Chalkopyrit ist in den bearbeiteten Erzanschliffen selten und da nur im Zentrum von weitestgehend in Djurleit und Eisenhydroxid umgewandelten Erzkörnern zu beobachten. Eine quantitative EDX-Analyse von Chalkopyrit ist der Tab. 1 zu entnehmen. Pyrit ist ebenfalls, wenn auch nur sporadisch, nachweisbar (siehe Tab.1). An Hand der erzmikroskopischen Bearbeitung ist festzuhalten, daß gediegenes Kupfer und Cuprit sich nicht in unmittelbarem Kontakt zu Djurleit befindet. Vielmehr ist Kupfer überwiegend längs dünnen Rissen im netzartig aufgebauten Gemenge aus Eisenhydroxid bzw. in der karbonatischen Gangart (Dolomit) anzutreffen (siehe Abb. 55 in GRÄF & POSTL, 1998). Kupfer wird meist von Cuprit verdrängt. Cuprit ist auch häufiger Bestandteil, der durch Äderchen netzartig wirkenden Matrix. Ebenfalls unter oxydischen Bedingungen ist als letztes Umwandlungsprodukt reichlich Malachit gebildet worden (siehe Abb.56 in GRÄF & POSTL, 1998).

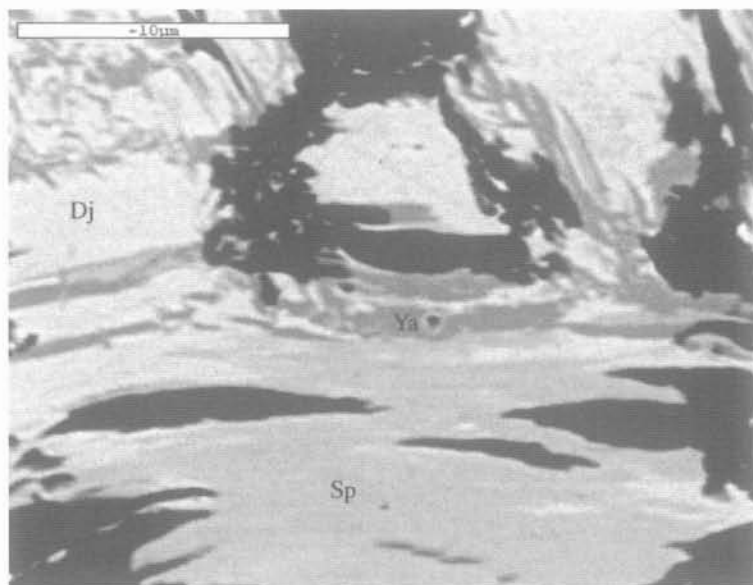


Abb. 1: Djurleit (Dj) hellgrau, Spionkopit (Sp) mittelgrau und Yarrowit (Ya) dunkelgrau. Die schwarze Bildanteile sind Malachit, Cuprit und Gangart. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, BSE-Bild, untere Bildkante 27 µm.

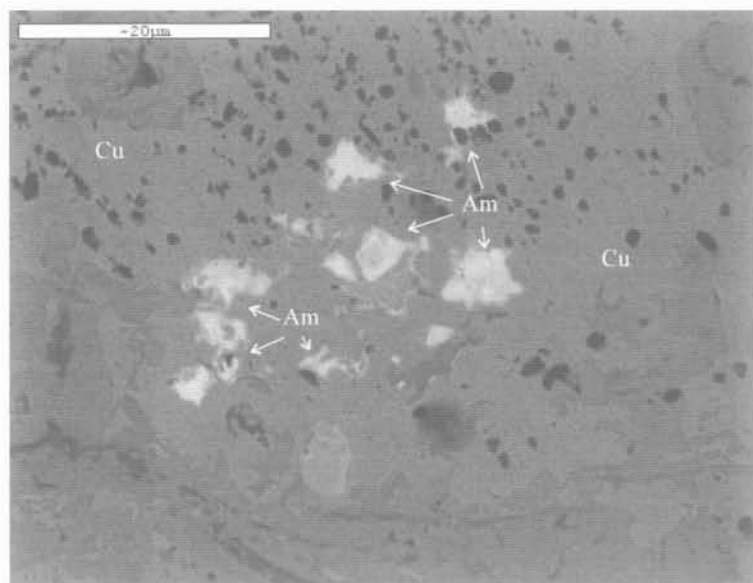


Abb. 2: Ag-Au-Amalgam (Am) hellgrau in gediegenem Kupfer (Cu) grau. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, BSE-Bild, untere Bildkante 60 µm.

Als Seltenheit konnten an einer Probe einige, nur wenige Zehntelmillimeter große, blaue Beläge beobachtet werden, bei denen es sich vermutlich um Azurit handelt.

Beschränkt auf einen winzigen Bereich konnten einige Körner einer im Auflicht hellgelbgrün gefärbten, bis zu 5 μm großen, Phase in Kupfer nachgewiesen werden (Abb. 2). EDX-Analysen zeigen das Vorliegen eines Hg-armen Silber-Gold-Amalgams (Tab. 1). In den Analysen ist weiters stets ein Cu-Gehalt von ca. 4,5 Gew.% enthalten.

Bislang sind neben Weishanit, $(\text{Au,Ag})_3\text{Hg}_2$ auch unbenannte Ag-Au-Amalgame bekannt, so z.B. vom Skellefte Erzbezirk in Schweden. Für dieses wird eine Formel von $\text{Ag}_{0,45}\text{Au}_{0,45}\text{Hg}_{0,1}$ angegeben (NYSTEN, 1986). Natürliche Kupferamalgame sind die dimorphen Minerale Belendorffit und Kolymit (Cu_7Hg_6). Über Ag-Au-Cu-Amalgame wird in der Literatur nicht berichtet.

Die geringe Größe der Amalgamkörner aus dem Grazer Schloßberg stellt allerdings ein analytisches Problem dar. Es ist anzunehmen, daß die Kupfergehalte, oder zumindest Teile davon, durch das umgebende Kupfer verursacht werden, vor allem auch im Hinblick auf fehlende vergleichbare natürliche Au-Ag-Cu-Amalgame. Daher sind die in Tab. 1 angegebenen Werte nur semiquantitativ. Eine Benennung ist nicht möglich.

Unter den Amalgamkörnern befindet sich auch ein Korn, das an Elementen nur Cu und etwas Au enthält und in GRÄF und POSTL (1998) vorläufig als Cu-Au-Verbindung Erwähnung fand. Wahrscheinlicher ist, daß es sich um ein ausgedünntes Goldplättchen handelt. Aufgrund der Kleinheit ($< 5 \mu$) ist eine eindeutige Aussage jedoch nicht möglich.

Als Gangarten treten Dolomit und etwas Calcit auf. Ebenfalls neu ist der Nachweis von idiomorphen, in Dolomit eingewachsenen Quarzkristallen von maximal 1 mm Länge.

Bildungsbedingungen:

Ausgehend von einer hydrothermal gebildeten Cu-Fe-Sulfidvererzung kam es zuerst zur Umwandlung des Chalkopyrits in "Kupferglanz" (Djurleit/Chalkosin?). Diese Umwandlung erfolgte bei oberflächennahen Bedingungen, da die maximalen thermischen Stabilitäten der Kupfersulfide sehr tief sind. So ist die obere Stabilitätsgrenze für Djurleit 93°C und für Yarrowit und Spionkopit 157°C (GOBLE, 1981). Danach kam es unter reduzierenden Bedingungen zur Bildung von ged. Kupfer und Amalgam. Beim letzten Akt herrschten oxidative Bedingungen. Es entstanden Cuprit, "Limonit", Malachit und Azurit (?).

Dank

Unser Dank gilt Herrn Univ.-Prof.Dr. Viktor Maurin (Graz) für die Bereitstellung von Originalproben und Unterlagen. Ebenso danken wir Herrn Mag. Gerald Pischinger (Institut für Technische Geologie, Petrologie und Angewandte Mineralogie der TU Graz) und Herrn Univ.-Prof. Maurin für Führungen in und am Schloßberg.

Für die Ermöglichung, Analyseneinrichtungen zu benutzen sei dem Vorstand des Institutes für Mineralogie, Kristallographie und Petrologie der Karl-Franzens-Universität Graz, Univ.-Prof.Dr. Georg Hoinkes bestens gedankt.

Literatur:

- GOBLE, R.J. (1980): Copper sulfides from Alberta: yarrowite Cu_9S_8 and spionkopite $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$. - Canadian Mineralogist, Vol. 18, 511-518.
- GOBLE, R.J. (1981): The leaching of copper from anilite and the production of a metastable copper sulfide structure. - Canadian Mineralogist, Vol. 19, 583-591.
- GRÄF, W. & POSTL, W. (1998): Zur Geologie und Mineralogie. In: Lebensraum mit Geschichte. Der Grazer Schloßberg. - Austria Medienservice, 1998, 91-102, Graz.
- HERITSCH, H., KOPETZKY, I. und PAULITSCH, P. (1951): Eine Vererzung im Grazer Schloßberg. - Mitt. Naturw. Ver. Stmk., 79/80, 127-132, Graz.
- KOPETZKY-WÜNSCH, I. (1947): Vererzung des Grazer Schlossberges. - Unveröffentl. Diss. Univ. Graz
- NYSTEN, P. (1986): Gold in the volcanogenic mercury-rich sulfide deposit Langsele, Skellefte ore district, northern Sweden. - Mineralium Deposita, 21(2), 116-120.
- POSTL W. (1993): Mineralschätze der Steiermark - Verborgenes aus privaten und öffentlichen Sammlungen. - 94 Seiten, Joanneum-Verein, Graz.

Anschrift der Verfasser:



Mag. Hans-Peter BOJAR
Referat Mineralogie, Landesmuseum Joanneum, Raubergasse 10,



Dr. Walter POSTL
Referat Mineralogie, Landesmuseum Joanneum, Raubergasse 10,

A-8010 Graz.