

**MINERALOGISCHE CHARAKTERISIERUNG DER CO- UND NI-REICHEN
KUPFERERZE DES GEYER-REVIERS BEI BRIXLEGG (TIROL)**

von

Matthias Krismer, Bernhard Köhl & Peter Tropper

Institut für Mineralogie und Petrographie
Fakultät für Geo- und Atmosphärenwissenschaften
Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Österreich

Zusammenfassung

Die Kupfervorkommen südlich von Brixlegg und östlich des Zillertals treten sowohl im devonischen Schwazer Dolomiten der Westlichen Grauwackenzone als auch in den hangenden anisischen Kalken der Nördlichen Kalkalpen auf. Genetisch stellen die Mineralisationen des Geyer Revieres, in den anisischen Lithologien, junge alpidische Remobilisationen der im Liegenden auftretenden Fahlerze des Schwazer Dolomits dar. Verglichen mit den mehr oder weniger monomineralischen Fahlerze im Schwazer Dolomit sind die Erze dieser jungen Remobilisate mineralogisch und chemisch deutlich komplexer. Neben Fahlerz als wichtigstes Kupfererz treten im Geyer Revier in variablen Konzentrationen Pyrit, Vaesite-Cattierit_{ss}, Cobaltit-Gerdorffit_{ss}, Kupferkies und Bleiglanz auf.

Archäologische Befunde weisen darauf hin, dass in den Revieren um Brixlegg bereits in der Bronzezeit Kupfer abgebaut wurde. Chemische Untersuchungen von Artefakten weisen auf das Auftreten von Co-Ni freien und Co-Ni-hältigen metallurgischen Kupferprodukten aus dieser Zeit in Siedlungen hin. Während die ersteren Kupferprodukte den Fahlerzen aus dem Schwazer Dolomit zugerechnet werden, können die Co, Ni und z.T. Pb-hältigen Produkte mit den Erzparagenesen aus den anisischen Kalken in Verbindung gebracht werden. Hierbei stellt sich die Frage ob in prähistorischer Zeit daher auch Vorkommen im Raum Innsbruck-Hötting und Thaur verwendet worden sind oder ausschließlich Erze aus dem Raum Schwaz-Brixlegg verwendet wurden.

Um diese Fragestellung zu beantworten ist eine mineralogische Charakterisierung weiterer anisischer Kupfervorkommen sowohl im Raum Brixlegg als auch im Raum Innsbruck unerlässlich.

Geologischer Überblick

Das Revier Geyer liegt im Bergbauggebiet Brixlegg und befindet sich im E-W verlaufenden Triasstreifen südlich des Inn ca. 2.6 km ESE von Brixlegg (Abb. 1a). Den geologischen Rahmen bildet eine permo-triassische Abfolge bestehend aus Buntsandstein, Werfener Schichten, Kalksandsteinen und Brekzien der Reichenhaller Schichten, anisischen Kalken und Dolomiten sowie Partnach- und Raibler Schichten. Generell streichen die Lithologien E-W und sind durch ein steiles Einfallen nach Süden geprägt. Südlich des Triasstreifens schließt der Schwazer Dolomit an, welcher zur Grauwackenzone zählt. Eine detaillierte Beschreibung der Stratigraphie wurde von PIRKL (1961) publiziert.

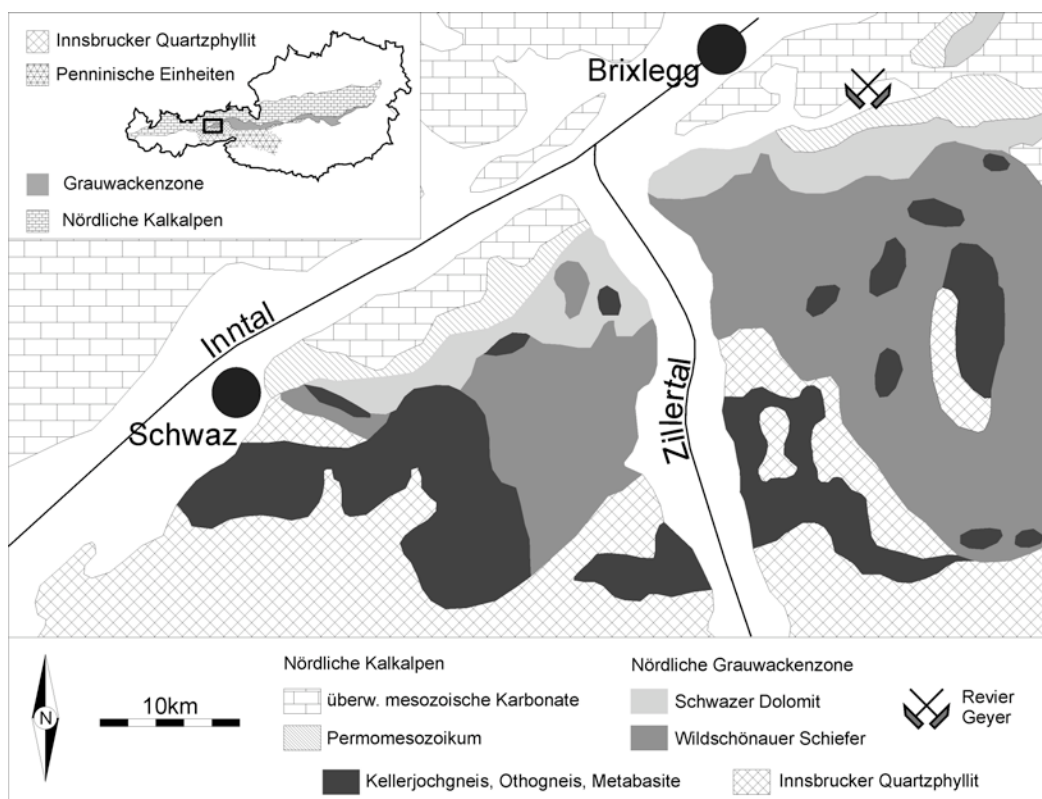


Abb. 1a

Geologische Übersichtskarte der Bergbauregion Schwaz-Brixlegg (Basis: Geologische Karte von Österreich. Geologische Bundesanstalt, Wien).

Tektonisch ist das Gebiet um das Revier Geyer komplex. Durch eine Nord-Süd-gerichtete Einengung und gleichzeitiger Extension nach Ost, wurde während der alpidischen Orogenese der südlich des Geyers gelegene Schwazer Dolomit in mehrere Querschollen zerlegt. Am Silberberg (Abb. 1b) wenige hundert Meter nördlich des Geyer Reviers kommt es dabei zu einer Aufschubung der triassischen Berchtesgadener Fazies auf die Hohenegg-Fazies.

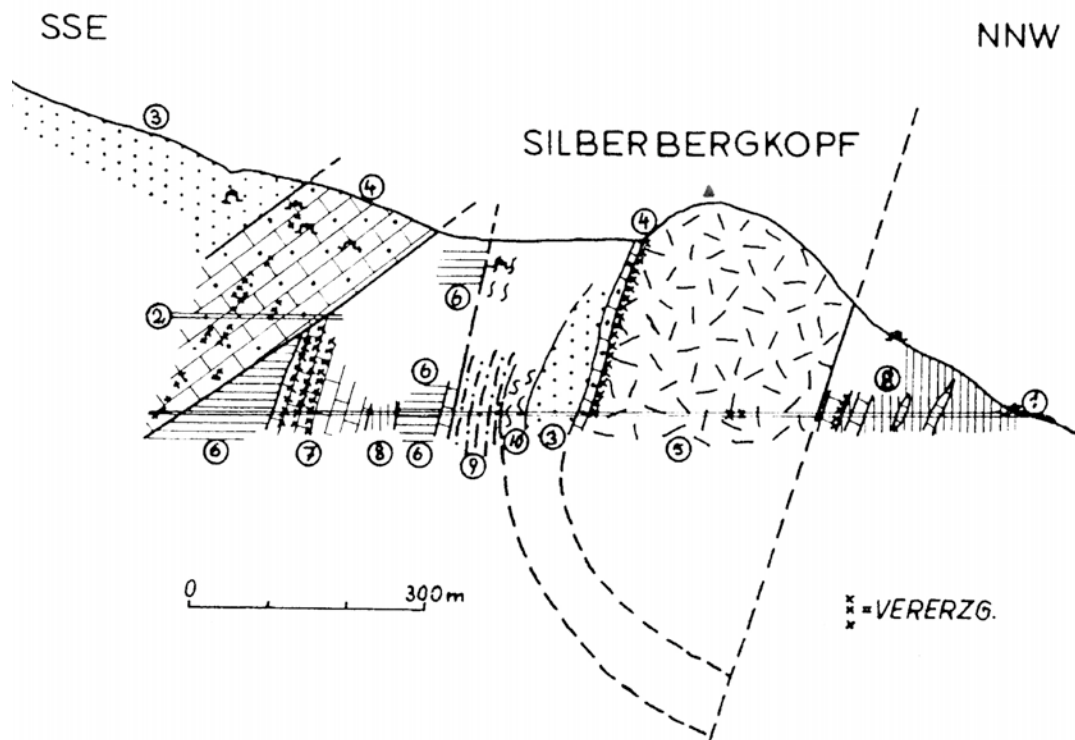


Abb. 1b

Profil durch die Lagerstätte Silberberg östlich des Reviers Geyer aus SCHULZ & SCHROLL (1997) vereinfacht nach PIRKL (1961). 1 = Silberbergstollen, 2 = Pichler Stollen, 3 = Buntsandstein, 4 = ockerig anwitternder Kalk, 5 = Ramsaudolomit der Berchtesgadener Fazies, 6 = Raibler Schichten, 7 = Alpiner Muschelkalk, 8 = Partnachschiefer der Hohenegg-Fazies, 9 = gelbe Kalksandsteine des Alpiner Muschelkalkes

Nach PIRKL (1961) umfasst das Geyer Revier den Gilgenstollen, die Stollen 196 und 197 sowie den Friedlingstollen. Diese Stollen wurden ungefähr nach SEE vorgetrieben und durchfahren dabei gleich am Eingang den Ramsauer Dolomit dann die Reichenhaller Schichten und den Buntsandstein. Für den Gilgenstollen und den Stollen Nr 197 ist auch das Erreichen der dahinterliegenden Partnachschiefer belegt.

Petrographie der Erzproben

Die dominierende Erzphase in den Proben ist Fahlerz. Es tritt in Form von Gängen bzw. entlang von Klüften im triassischen Dolomit auf (Abb. 2 und 3). Der umliegende Dolomit ist durch die hydrothermale Überprägung gut rekristallisiert. Innerhalb einer Politur nimmt die Kristallitgröße mit zunehmendem Abstand zu den Erzgängen deutlich ab. Die Gangart besteht größtenteils aus Dolomit und Quarz.

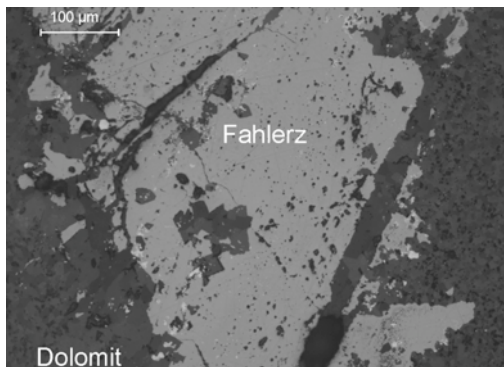


Abb. 2
 Auflichtbild (IIP) einer massiven Fahlerzader in gut rekristallisiertem triassischen Dolomit. Feine, dispers verteilte, gelblich-weiße Aggregate im Fahlerz bestehen aus Pyrit Kernen und Gersdorffit-Cobaltit Rändern (vgl. dazu auch Abb. 6 und 7).

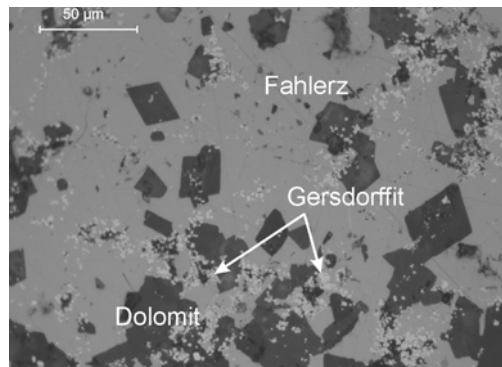


Abb. 3
 Auflichtbild (IIP) einer Nahaufnahme von Pyrit und Gersdorffit-Cobaltit Einschlüssen in Fahlerz. Die Haupterzphase ist dabei Fahlerz mit untergeordneten Anteilen an Co-Ni-Fe-As-S Phasen.

Als Nebengemengeteile treten feinstverteilt in den Fahlerzaggregaten Pyrit, Vaesit-Cattierit sowie Gersdorffit-Cobaltit-Arsenopyrit (Abb. 2) auf. Der modale Anteil an diesen Nebengemengeteilen ist < 5%. Vaesit-Cattierit Mischkristalle treten zumeist als wenige-µm-große, chemisch vollkommen homogene Einschlüsse in Fahlerz auf (Abb. 4). Gersdorffit-Cobaltit-Arsenopyrit und Pyrit treten massenhaft als wenige-µm-große idiomorphe Kristallite auf welche textuell jünger sind als die Fahlerzgrundmasse (Abb. 5). Die massenhaften Kristallite sind dabei bandartig angeordnet (Abb. 5) bzw. dispers über die Fahlerzaggregate verteilt (Abb. 2 und 3). In einigen Fällen zeigen die Kristalle einen Kern aus reinem Pyrit mit einem Anwachssaum aus Gersdorffit-Cobaltit ohne Arsenopyrit Komponente (Abb. 6). Diesen Zusammenhang zeigen Röntgenverteilungsbilder von Co, Ni, Fe und As in Abbildung 7. Untergeordnet treten Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies als kleine Einschlüsse im Fahlerz auf. Weitere typische Phasen in den fahlerzdominierten Vererzungen von Brixlegg sind Zerfallstexturen des Fahlerzes hin zu einer Paragenese bestehend aus Enargit/Luzonit-Famatinit + Pyrit + Zinkblende + Chalkostibit + Stibnit. Die Korngröße dieser Zerfallsstrukturen beträgt wenige Mikrometer bis maximal wenige 10er Mikrometer. Das gemeinsame Auftreten aller Umwandlungsprodukte von Fahlerz ist nur bei großen Umgewandelten Bereichen zu beobachten. ARLT & DIAMOND (1998) und KRISMER (2010) beschrieben diese Zerfallstexturen als Funktion sinkender Temperatur und/oder steigendem Schwefelpartialdruck im Zuge der Platznahme der Vererzungen.

Mineralchemie

Die energiedispersiven (EDS) Messungen wurden am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Innsbruck mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs JEOL JXA 8100 SUPERPROBE durchgeführt. Die Messbedingungen waren 15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Probenstrom.

Die Analysen zeigen dass die chemische Zusammensetzung der Fahlerze As-dominiert ist, mit einem As:Sb Verhältnis um 3. Dementsprechend können die Fahlerze als Tennantit mit 25% Tetraedrit Komponente beschrieben werden. Die zweiwertigen Kationen in der Fahlerzstruktur sind Fe und Zn, wobei Zn vorherrschend ist. Das Zn:Fe Verhältnis beträgt im Durchschnitt 1.5. Hg konnte mithilfe der EDS Mikrosondenanalysen nicht genauer quantifiziert werden ($\text{Hg} < 1 \text{ Gew.}\%$). Die Ag-Gehalte sind gering und konnten mithilfe von EDS Mikrosondenmessungen ebenfalls nicht genauer quantifiziert werden ($\text{Ag} < 1 \text{ Gew.}\%$). Vergleicht man die Ag-Konzentrationen in den Sb-reicheren Fahlerzen aus dem Schwazer Dolomit liegend diese auch generell $< 1 \text{ Gew.}\%$ (ARLT & DIAMOND, 1998; KRISMER, 2010). Entsprechend der chemischen Zusammensetzung handelt es sich bei den Fahlerzen vom Geyer um Zn-Tennantit Mischkristallen mit ausgeprägten Sb- und Fe- Komponenten.

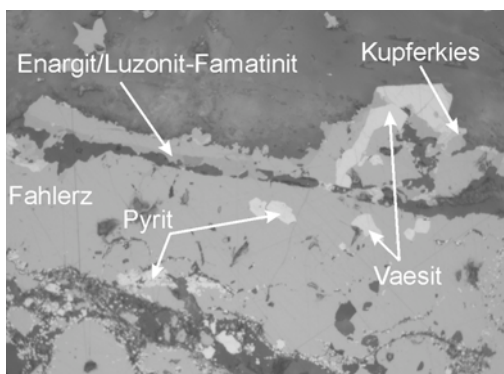


Abb. 4

Auflichtbild (IIP) eines massiven Fahlerzgang mit Pyrit und Vaesit-Cattierit Einschlüssen sowie sekundären Zerfallserscheinungen von Fahlerz hin zu Enargit/Luzonit-Famatinit.

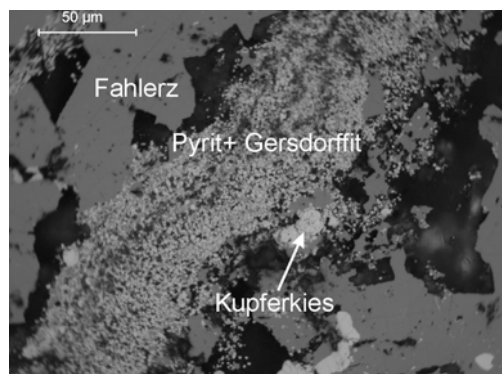


Abb. 5

Auflichtbild (IIP) des massenhaften, bandartigen Auftretens von feinen Gersdorffit-Cobaltit und Pyrit Kristalliten in einer massiven Fahlerzader.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei Vaesit um homogene Mischkristalle im System $\text{NiS}_2 - \text{CoS}_2$ (Vaesit-Cattierit). Eine FeS_2 Komponente konnte nur in einer Probe nachgewiesen werden ($\text{Fe} \sim 1.5 \text{ Gew.}\%$). Das Ni:Co Verhältnis beträgt im Durchschnitt 2.3. Im Experimentellen Dreistoffsystem sind ausgeprägte Mischbarkeiten erst bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ möglich (HEM & MAKOVICKY, 2004). In der Natur sind metastabile Bravoitbildungen aber bereits bei 130°C zu beobachten (SPRINGER et al., 1964). Die Zusammensetzung natürlicher Bravoite ($> 20 \text{ Mol.}\% \text{ FeS}_2$, SPRINGER et al., 1964) und deren Zonarbau sind mit den feinen Einschlüssen in den Geyer Proben nicht vergleichbar.

Bei Gersdorffit-Cobaltit-Arsenopyrit Mischkristallen können zwei Zusammensetzungsbereiche unterschieden werden. Gersdorffit-Cobaltit Anwachssäume um Pyrit zeigen keine Arsenopyrit Komponente (Abb. 6 und 7). Aufgrund eines Ni:Co Verhältnisses von > 1 handelt es sich per Definition um Gersdorffit mit ausgeprägter Cobaltit Komponente. Ein zweiter Gersdorffit Zusammensetzungsbereich zeigt eine deutliche Arsenopyrit Komponente von 20 Mol.% sowie eine Cobaltit Komponente von 30 Mol.%. Texturell sind die arsenopyritreichen Gersdorffite mit den 2-phasigen Pyrit-Gersdorffit Aggregaten zu vergleichen.

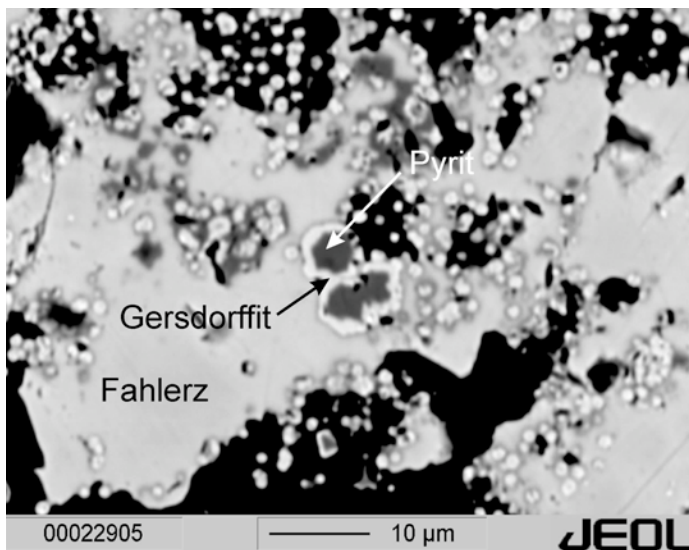


Abb. 6
 BSE Aufnahme einer Fahlerzader mit 2-phasigen Pyrit-Gersdorffit Aggregaten. Die Pyrit Kerne zeigen keine Co, Ni und As Konzentrationen, Die Anwachs-säume bestehen aus Gersdorffit mit Cobaltit Komponente. In Abb. 7 sind die Röntgenverteilungsbilder dieses Ausschnittes für die Elemente Co, Ni, Fe und As dargestellt.

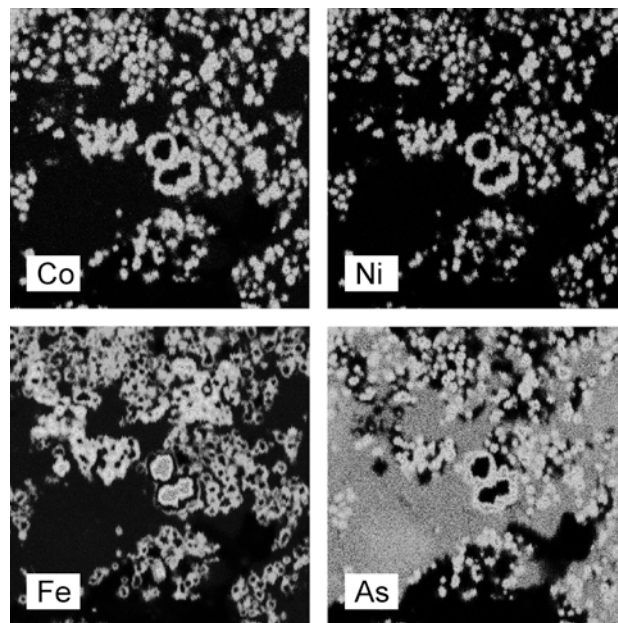


Abb. 7
 Co, Ni, Fe und As Röntgenverteilungsbilder von Gersdorffit-Cobaltit Mischkristallsäumen um Pyrit. Abb. 6 zeigt eine BSE Aufnahme des selben Bereiches.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kupfervererzungen am Geyer zeigen eine Fe-Co-Ni dominierte Mineralparagenese mit untergeordneten Pb- und Zn-Gehalten. Der Hauptkupferträger ist Tennantit mit einem durchschnittlichen As:Sb Verhältnis von 3. Verglichen mit den Fahlerzen aus den devonischen Dolomiten (ARLT & DIAMOND, 1998; KRISMER, 2010) sind sie deutlich As-reicher. Das Zn:Fe Verhältnis in Tennantit beträgt im Durchschnitt 1.5. Der modale Anteil von Fahlerz in den Proben ist dabei relativ hoch und würde sich für prähistorische Verhüttungszwecke eignen. Das daraus produzierte Kupfer würde eine klare „Fahlerzsignatur“ aufweisen (Cu-Sb-As±Ag Kupfer).

Die Fe-Co-Ni Erze können in zwei unterschiedliche ternäre Systeme eingeteilt werden. Es treten sowohl Mischkristalle im System $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ als auch im System FeAsS-CoAsS-NiAsS auf. Dabei tritt in den meisten Fällen Pyrit als relativ reine Phase neben $\text{CoS}_2\text{-NiS}_2$ Mischkristallen mit einem Ni:Co Verhältnis von 2.3 auf. Die Gersdorffit Komponente in $(\text{Fe,Ni,Co})\text{AsS}$ Mischkristallen liegt um 50 %. Der modale Anteil an Fe-Co-Ni Sulfiden bleibt klar unter 5 %, jedoch sind die Konzentrationen ausreichend um Fe, Co und Ni, bei entsprechenden Prozessbedingungen während der Verhüttung, als Nebenelement im metallischen Kupfer anzureichern.

Die gelegentlich auftretenden Bleiglanz- und Zinkblendeaggregate sowie Zn-Konzentrationen im Tennantit würden charakteristische Konzentrationen dieser Elemente in den Schlacken des Verhüttungsprozesses hinterlassen.

Die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Erze des Reviers Geyer unterscheidet sich deutlich von den monomineralischen Tetraedrit-Tennantit Erzen aus dem Schwazer Dolomit. Entsprechend kann man Verhüttungsprodukte welche aus den jeweiligen Erzen erzeugt wurden aufgrund ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung unterscheiden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig weitere Brixlegger Kupfererzvorkommen in den triassischen Gesteinen (Maukenöztz, Silberberg, etc.) mineralogisch-chemisch zu charakterisieren um die Bandbreite der Variabilität der Erzparagenese zu erfassen. Um die Kupfererzprovenienz von prähistorischen Artefakten mit Co-Ni-Signatur im Tiroler- und Südbayrischen Raum genauer zu erfassen ist auch ein Prospektion und Probenname sowie anschließende mineralogisch-chemische Analyse von weiteren triassischen Kupfererzvorkommen bei Innsbruck (Hötting-Thaur) nötig.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den Österreichischen Wissenschaftsfond (FWF) im Rahmen des Sonderforschungsbereiches HiMAT finanziert.

Literatur

- ARLT, T. & DIAMOND, L. W. (1998): Composition of tetrahedrite-tennantite and "schwazite" in the Schwaz silvermines, North Tyrol, Austria. – *European Journal of Mineralogy*, 62, 801-820.
- HEM, S. & MAKOVICKY, E. (2004): The System Fe–Co–Ni–As–S. II. Phase Relations in the $(\text{Fe,Co,Ni})\text{As}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ section at 650° and 500°C. – *Canadian Mineralogist*, 42, 43-62.
- KRISMER, M. (2010): Prehistoric Metal Production in the Lower Inn Valley (North Tyrol, Austria) Mineralogical and Petrological Investigations of Ore Deposits and Slags: Insights on Bronze Age Ore Provenance and Smelting Techniques. Dissertation, Universität Innsbruck, 407 Seiten.
- PIRKL, H. (1961): Geologie des Trias-Streifens und des Schwazer Dolomits südlich des Inn zwischen Schwaz und Wörgl (Tirol). – *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt (Wien)*, 104:1-157.

- SCHULZ, O. & SCHROLL E. (1997): Pb-Zn-(Fahlerz) Erzbezirk Anis Nordtiroler Kalkalpen. In: Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs (eds.: L. Weber). – Archiv für Lagerstättenforschung, 19, 355-358.
- SPRINGER, G., SCHACHNER-KORN, D. & LONG, J. V. P. (1964): Metastable Solid Solution Relations in the System FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 . – Economic Geology, 59:475-491.

received: 30.05.2011

accepted: 06.06.2011