

## MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

## „Malachit-Excentriques“ auf Kupfervererzungen in paläozoischen Gesteinsserien Kärntens und Tirols

Von F. BRANDSTÄTTER und R. SEEMANN <sup>1)</sup>

(Mit 4 Tafeln)

Manuskript eingelangt am 3. Juni 1982

## Zusammenfassung

Es werden gekrümmt und spiralartig ausgebildete Malachitkristalle („Excentriques“) auf Kupfervererzungen in metamorphen devonischen und karbonischen Sedimenten von Schwaz, Tirol und St. Stefan im Gailtal, Kärnten, beschrieben. Sie wurden mit Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS), IR-Spektrographie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Alle bisher untersuchten Excentriques sind Zn-haltige Malachitbündel (2,7—5,7 Gew.-% Zn), die sich aus zahlreichen  $\mu$ -dicken Kristallfasern zusammensetzen. Der Gehalt an As und Sb (0,2—1,0 Gew.-% As; 0,2—0,5 Gew.-% Sb) wird als submikroskopischer Einbau von Arsen- und Antimonmineralien zwischen den Fasern gedeutet. Der relativ hohe Gehalt an As und Sb wird auf die primären Kupfervererzungen (Fahlerz) zurückgeführt.

## Summary

Bent and helical malachite crystals (“helictites”) on copper ores are described from the metamorphosed Devonian and Carboniferous sediments near Schwaz, Tyrol and St. Stefan im Gailtal, Carinthia. They were investigated by electron microprobe, Infrared spectroscopy, and X-ray powder diffraction. All helictites investigated so far are Zn bearing malachite bundles (2.7—5.7% Zn by wt.) consisting of numerous  $\mu$ -thin fibers. The contents of As and Sb (0.2—1.0% As; 0.2—0.5% Sb by wt.) are explained by the occurrence of submicroscopic As and Sb minerals between the fibers. The relatively high contents of As and Sb are ascribed to the primary copper ore (fahlore).

## Einleitung

Ausschlaggebend für diese Untersuchungen waren Funde von ungewöhnlich ausgebildeten Malachitmineralisationen in Oxydationszonen von Kupfervererzungen in metamorphen paläozoischen Sedimentserien in Tirol und Kärnten.

Speziell aus den alten Kupfererzbergbaurevieren bei Schwaz, Tirol, konnten von Familie Karl und Adele BRENNER (Wien) besonders geformte Malachit-Excentriques geborgen werden.

<sup>1)</sup> Anschrift der Verfasser: Dr. Franz BRANDSTÄTTER und Dr. Robert SEEMANN, Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Burggring 7, A-1014 Wien. — Österreich.

Die Funde stammen von Halden aufgelassener Fahlerzbergbaue im Schwazer Dolomit im Gebiet Rotenstein und Dura Joch bei Ober-Troi.

Neben Relikten primärer Fahlerz-Vererzung samt der üblichen zum Teil nierigen und radialstrahlig bis makroskopisch gut auskristallisierten Malachit- und Azuritmineralisationen fielen ungewöhnlich und exakt ausgebildete, spiralig entwickelte Malachit-Excentriques auf (Tafel 1 und 2). Ähnliche Erscheinungsformen wurden bereits früher von MEIXNER & PAAR (1975) untersucht und als „Lockenmineral“ beschrieben.

Ein zweiter ergänzender Fundkomplex stammt von G. NIEDERMAYR (NHM Wien) und wurde bei Kartierungsarbeiten in permotriadischen Abfolgen im Raum St. Stefan im Gailtal entdeckt. Diese Proben stammen aus z. T. geringmächtigen sideritischen Gängen in Konglomeraten, im Gebiet der Windischen Höhe. Primäres Erz konnte hier auf Grund tiefreichender Verwitterung im Aufschlußbereich nicht gefunden werden. Die sehr feinkristallinen Malachit- und Azuritüberzüge und Ausblühungen sind ergänzt durch wenig auffallende mikroskopisch kleine bis max. 1 mm große Malachit-Excentriques. Besonders ausgeprägtes Spiralwachstum wie in Tirol konnte hier nicht beobachtet werden.

### Geologischer Überblick

Der Hauptteil der Fahlerz-Vererzung bei Schwaz, Tirol tritt nach LUKAS (1971) entlang tektonischer Zerr- und Scherzonen vorwiegend in paläozoischen Dolomit-Marmoren („Schwazer Dolomit“) auf. Sie gehören der Nordtiroler Grauwackenzone an. Gelegentlich reicht die Vererzung aber auch bis in die benachbarten mesozoischen Kalke hinein.

Auf Grund von Conodontenfauna ist nach MOSTLER (1964, 1965) der Schwazer Dolomit in das tiefere Unterdevon einzustufen.

Das zum Teil sehr uneinheitlich gefärbte Gestein ist örtlich tektonisch stark beansprucht und rekristallisiert. Zusammen mit den Begleitserien wurde es von PIRKL (1961) und LUKAS (1971) ausführlich beschrieben. Die Basis des Schwazer Dolomits bilden Phyllite, Augengneise und Quarzite. An der Grenze zum stratigraphisch darüberfolgenden alpinen Buntsandstein tritt an vielen Stellen Transgressionsbrekzie auf. In Anschluß an den Buntsandstein befinden sich die mesozoischen Karbonatgesteinsserien der Nordtiroler Kalkalpen.

Für den Hauptvererzungsvorgang kann LUKAS (1971) prätriadisches Alter nachweisen. Für eine zweite, untergeordnete Vererzungsphase wird postpermisches Alter, wahrscheinlich alpidisches angenommen, wobei unter Umständen primäres Erz lokal umgelagert wurde.

In der Vergleichsfundstelle im Raum St. Stefan im Gailtal, Kärnten, sind auf der Windischen Höhe geringfügige Kupfervererzungen in sideritischen Gängen in Konglomeraten des Nötscher Karbons aufgeschlossen (NIEDERMAYR 1982). Das Nötscher Karbon liegt zwischen Gailtalkristallin und der Permotrias. Bedingt durch tiefgründige Verwitterung treten hier nur noch

Tabelle 1: Ausgewählte EMS-Analysen von Malachit-Excentriques (ME), Malachitmatrix (MM), Malachitphasen sowie Vergleichsproben. Angaben in Gew.-% — Absolutfehler in Einheiten der letzten Stelle (in Klammer). Der Fehler bei den Sb-Werten wurde nur aus der Zählstatistik errechnet

Mineral- aggregat	ME		MM		Fahlerz		ME		MM		ME		MM		Malachit- saure		Malachit- Std.		Azurit		Rosasit	
	A/1	A/2	A/3	A/4	A/4	B/1	B/2	C/1	C/2	C/3	C/3	D	E	F	D	E	F	UdSSR	Schwarz	Mexiko	E	F
Zahl der Analysen	5	9	5	3	3	3	8	4	4	8	8	4	4	4	8	8	7	2	2	5	5	5
Cu	53,4 (1)	52,9 (4)	43,4 (5)	41,7 (3)	51,2 (6)	56,4 (8)	50,8 (4)	53,5 (4)	54,3 (3)	57,5	55,3	57,5	55,3	36,9 (23) *								
Zn	2,7 (2)	1,5 (2)	1,6 (1)	2,2 (1)	4,9 (7)	1,6 (1)	5,7 (6)	3,4 (2)	0,8 (2)					21,6 (22) *								
Fe	0,1 (<1)	0	4,0 (1)	3,7 (1)	0	0	0,1 (<1)	0,1 (<1)	0					0								
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0					0								
S	0	0	28,4 (4)	28,5 (2)	0	0	0	0	0					0								
As	0,9 (<1)	1,3 (1)	4,2 (2)	4,9 (1)	0,5 (1)	0,8 (<1)	0,2 (<1)	0,4 (<1)	0					0								
Sb	0,4 (<1)	0,2 (<1)	19,5 (1)	18,6 (1)	0	0	0,4 (<1)	0,6 (<1)	0					0								
Summe	57,5	55,9	101,1	99,6	56,6	58,8	57,2	58,0	55,1					57,5	55,3	58,5						

\*) Zonarbau: Cu/Zn in Gew. % variiert von 39,3/19,7 bis 33,9/24,8

sekundäre Kupferminerale auf. Als primäres Erz kann auf Grund chemischer Untersuchungen (Tab. 1) Fahlerz und eventuell Chalkopyrit angenommen werden.

### Mineralvergesellschaftung

Proben aus Schwaz, Tirol:

Gebiet Ober-Troi (Probe A; Inv.-Nr. L 7164): Das auffälligste Malachit-Excentrique (ME) ist eine ungewöhnlich ausgebildete ca. 3 mm große Malachitspirale mit insgesamt 16 Windungen, die sich glockenartig aufweitet (Taf. 1). Daneben treten zahlreiche andere, meist unregelmäßig gekrümmte ME auf, die nur selten spiralartiges Wachstum bis zu einer oder zwei Windungen aufweisen. Die aus zahlreichen  $\mu\text{m}$  dicken Kristallfasern zusammengesetzten, gewundenen Malachitbündel, weisen Durchmesser von 0,01 bis 0,2 mm auf (Taf. 2, 3). Die Kristallbündel sind hellgrün durchscheinend und zeigen eine feine Riefung in der Längsrichtung. Die ME befinden sich als sekundäre Ausblüher auf einer submikroskopisch feinkristallinen, nieren Malachitmatrix. Selten tritt auch besser rekristallisierter, radialstrahliger Malachit auf. Als häufiges Begleitmineral ist gut kristallisierter Azurit festzustellen. Excentriqueartiges Wachstum bei Azurit konnte nicht beobachtet werden. Weitere Begleitminerale in den meist kleinen, tektonisch gebildeten Klüften und Hohlräumen des Schwazer Dolomits sind idiomorphe Dolomite mit etwas Calcit-Anteil sowie Bergkristall. Weiters konnte in dem untersuchten Material auch Devillin nachgewiesen werden. In den untersuchten Handstücken konnten Relikte des primären Fahlerzes, als Einwachsungen im Muttergestein registriert werden.

Der gelbliche bis hellgraue, feinkörnige Dolomitmarmor weist neben der Hauptmenge an Dolomit wenig Muskovit und sehr geringe Mengen an Calcit und Quarz auf.

Gebiet Falkenstein (Probe B, E; u. a. Inv.-Nr. A d. 722):

Meist mittel- bis dunkelgrauer Dolomitmarmor mit kleinen Hohlräumen. Wenige, nicht so schön ausgebildete ME wie in Ober-Troi. Im untersuchten Probenmaterial konnten folgende Begleitminerale nachgewiesen werden: Azurit (größere Menge als in Ober-Troi), Dolomit, Bergkristall, Tirolit, Zinnober; im Muttergestein primäres Fahlerz.

Proben aus St. Stefan im Gailtal, Kärnten:

Gebiet Windische Höhe (Probe C; Prob.-Nr. P 753/81): Siderit-Quarzgangstücke, stark verwittert; Siderit ist fast zur Gänze in Limonit umgewandelt. In kleinen Hohlräumen und vorwiegend auf Kluftflächen sind Anflüge und dünne Lagen feinkristalliner Malachite und Azurite festzustellen. Auf mikrokristalliner Malachitmatrix treten bis maximal 1 mm große ME auf (Tab. 3a). Mikroskopisch kleine radialstrahlige Malachitkristalle sind selten (Taf. 4a).

Vergleichsprobe Malachit (Probe D; Inv.-Nr. A. d. 606):

Dunkelgrüner, feinfaserig radialstrahliger Malachit aus Nischniy Tagil bei Swerdlowsk, UdSSR.

Vergleichsprobe Rosasit (Probe F; Inv.-Nr. L 7016):

Grüner, feinfaserig radialstrahliger Rosasit aus Mapimi, Durango, Mexiko.

### Experimentelles:

#### a) EMS-Analysen

Semiquantitative Analysen wurden mittels einer ARL-Mikrosonde bei 15 kV Beschleunigungsspannung und 15 nA Probenstrom durchgeführt. Als Standards dienten analysierte Sulfide. Um den Matrixunterschied Sulfide-Karbonate auszugleichen, wurde natürlicher Malachit als interner Cu-Standard mitgemessen. Die Bestimmung von Sb erfolgte direkt über Vergleich der Zählraten (Standard: natürlicher Plagionit). Um die Zersetzung der Cu-Karbonate während der Messung zu vermindern, wurde der Elektronenstrahl defokussiert.

#### b) IR-Spektroskopie

Von KBr-Mikropfeßlingen ausgewählter Proben wurden Ultrarot-Vergleichsspektren aufgenommen. Als Analysengerät diente ein rechnergesteuertes IR-Spektrometer (Perkin Elmer 580 B).

#### c) Röntgendiffraktometrie

Um zusätzliche Information über die mineralogische Zuordnung der Excentriques zu erhalten, wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt.

### Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Charakteristisch für alle untersuchten Malachit-Excentriques (ME) ist der Aufbau aus zahlreichen subparallel orientierten Fasern (Tafel 3). Der durchschnittliche Faserdurchmesser liegt bei 1  $\mu\text{m}$ . Wegen der extrem feinfaserigen Ausbildung der „Spiralen“ wurde keine lichtoptische Bestimmung der Fasern durchgeführt.

Ausgewählte Mikrosondenanalysen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß alle untersuchten ME — einschließlich der jeweiligen Matrices — einen signifikanten Zinkgehalt aufweisen. Der Zn-Gehalt in der „Spirale“ ist dabei stets größer als jener in der dazugehörenden Matrix. Der höchste Zn-Gehalt wurde bei Probe C gemessen (ME: 5,7%, Matrix: 3,4%), der niedrigste Wert bei Probe A (ME: 2,7%; Matrix: 1,5%). Einzelne ME (z. B. Probe C/1) kommen als Einschlüsse in dichter Malachitmatrix (Probe C/2) vor (Tafel 4). MEIXNER & PAAR (1975) geben für ihr „Lockenmaterial“ eine ähnliche Analyse (CuO: 63,8%; ZnO: 6,2%) an. Ein

weiteres Charakteristikum der untersuchten ME ist der Gehalt an Arsen (0,2–1,0 Gew.-% As). Im Gegensatz zum Zn-Gehalt ist der As-Gehalt in den ME stets kleiner als in der entsprechenden Matrix. Außer bei Probe B wurde auch Sb nachgewiesen (0,2–0,5% Sb). Zumindest im Falle der Probe A dürfte der (As, Sb)-Gehalt in ME und Matrix in Zusammenhang mit dem begleitenden primären (Sb, As)-Fahlerz stehen. Während im Fahlerz Sb das As überwiegt, ist in Probe A/1/2 mehr As als Sb enthalten.

Eine Röntgenrasteraufnahme (1000fache lineare Vergrößerung) ließ bei Probe A keine Inhomogenitäten bezüglich der Arsenverteilung erkennen. Diese

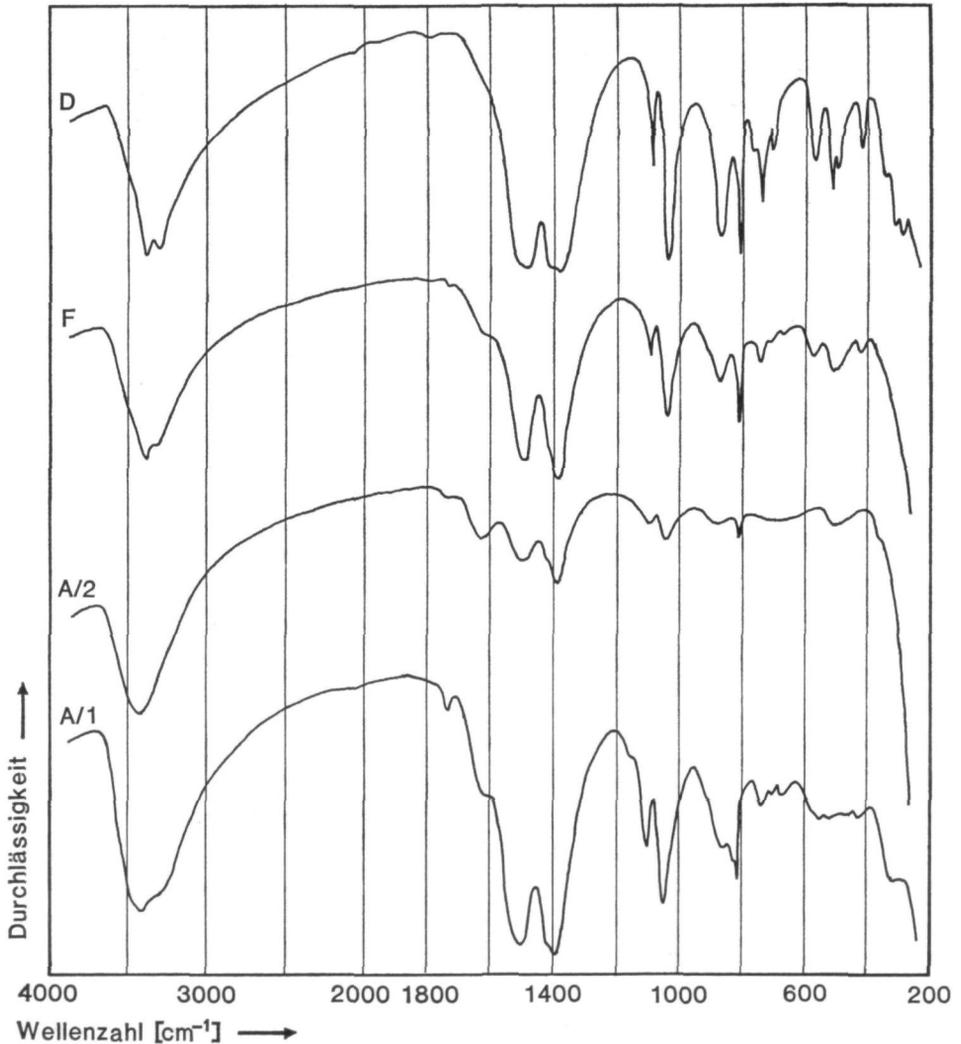


Abb. 1. Infrarotvergleichsspektren von KBr-Mikroproßlingen: D: Malachit (Standard), UdSSR — F: Rosasit (Standard), Mexiko — A/2: Malachitmatrix, Ober-Troi — A/1: Malachit-Excentriques, Ober-Troi (siehe Tabelle 1)

Beobachtung kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß As (+Sb) zwischen den einzelnen Fasern (Durchmesser 1  $\mu\text{m}$ ) in Form eigener Phasen vorkommen; z. B. als Cu- und/oder Zn-Arsenat. Ein Einbau von As und Sb in die Malachitstruktur kann aus kristalchemischen Gründen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Infrarot-Vergleichsspektren (Abb. 1) von KBr-Mikropräblingen lassen keine signifikanten Unterschiede zwischen Probe A/1 (ME Troj), Probe D (Malachitstandard UdSSR) und Probe F (Rosasit Mexiko) erkennen. Eine spektroskopisch unterscheidbare Zuordnung zu Malachit oder Rosasit ist daher für Probe A/1 nicht möglich. IR-spektroskopische Vergleichswerte in tabellarischer Form für Rosasit und Malachit findet man z. B. bei SCHMETZER & TREMMEL (1981), Vergleichsspektren bei BRAITHWAITE & RYBACK (1963) und MEIXNER & PAAR (1975). Einen allgemeinen Überblick gibt z. B. WHITE (1974).

Pulverdiffraktogramme der ME B/1 und C/1 wurden mit den Diffraktogrammen mehrerer Malachit- und Rosasitproben verglichen (Interner Standard: Quarz). Hierbei ergab sich eine eindeutige röntgenographische Zuordnung der ME zu Malachit. Somit können die Malachit-Excentriques als Zn-haltige Malachite bezeichnet werden.

Abschließend sei noch eine Bemerkung zur Entstehung der ME angeführt. Obwohl die derzeitigen Untersuchungsergebnisse für eine Deutung des ME-Wachstums nicht ausreichen, wird angenommen, daß es nicht auf strukturellen Phänomenen beruht. Vielmehr scheint es sich dabei um „äußere“ Wachstumsbedingungen zu handeln — z. B. verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten der Fasern in einem Malachitbündel.

#### Literatur

- BRAITHWAITE, R. S. W. & RYBACK, G. (1963): Rosasite, aurichalcite, and associated minerals from Heights of Abraham, Matlock Bath, Derbyshire, with a note on infra-red spectra. — *Min. Mag.*, **33**: 441–449.
- LUKAS, W. (1971): Tektonisch-genetische Untersuchungen der Fahlerz-Lagerstätte am Falkenstein bei Schwaz/Tirol. — *N. Jb. Geol.-Paläont., Mh.* 1971: 47–63.
- MEIXNER, H. & PAAR, W. (1975): Neue Untersuchungen am „Lockenmineral“ von Brixlegg/Tirol (Ein Zwischenbericht). — *Der Karinthin*, **72/73**: 175–181.
- MOSTLER, H. (1964): Conodonten aus der westlichen Grauwackenzone. — *Verh. Geol. B.-A.*, 1964: 223–226.
- (1965): Bericht über stratigraphische Untersuchungen in der westlichen Grauwackenzone. — *Anz. Akad. Wiss. Wien, mathem.-naturwis. Kl.*, **102**: 37–39.
- NIEDERMAYR, G. (1982): Kupfer-Vererzungen in der Permotrias der Gailtaler Alpen. — *Der Karinthin* (im Druck).
- PIRKL, H. (1961): Geologie des Trias-Streifens und des Schwazer Dolomits südlich des Inn zwischen Schwaz und Wörgl (Tirol). — *Jb. Geol. B.-A.*, **104**: 1–150.
- SCHMETZER, K. & TREMMEL, G. (1981): McGuinnessit  $(\text{Mg, Cu})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  aus Bou-Azzer, Marokko — ein neuer Fundpunkt. — *N. Jb. Miner., Mh.*, 1981: 443–451.
- WHITE, W. B. (1974): The carbonate minerals — In: FARMER V. C. (ed). *The infrared spectra of minerals.* — S. 227–284. — *Miner. Soc., London.*

## Danksagung

Herrn Doz. Dr. A. BERAN (Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien) sei für die Aufnahme von IR-Spektren gedankt, sowie Herrn Dr. H. WEINKE (Institut für Analytische Chemie der Universität Wien) für eine EDAX-Untersuchung. Herr Dr. G. NIEDERMAJR (NHM MPA) fertigte freundlicherweise die Pulverdiffraktogramme an. Für die Überlassung von Probenmaterial danken wir Familie Karl und Adele BRENNER (Wien) sowie Kollegen Dr. NIEDERMAJR.

## Tafelerklärungen

## Tafel 1

„Malachit-Spirale“ und andere „Malachit-Excentriques“ auf Malachitmatrix; zusammen mit Dolomitekristallen in Klüften des „Schwazer Dolomits“. Probe A/1, Ober-Troi, Schwaz/Tirol. — Bildbreite: 5 mm.

Foto: Prof. Dr. F. MAIRINGER, Akad. bild. Künste, Wien.

## Tafel 2

Fig. a. „Malachit-Excentriques“ auf Malachit und Azurit; zusammen mit Quarz in Klüften des „Schwazer Dolomits“. Probe A/1, Ober-Troi — Schwaz/Tirol. — Bildbreite: 3 mm. Dicke der Malachitfaserbündel 0,01—0,005 mm.

Fig. b. REM-Aufnahme eines Malachit-Excentrique-Faserbündels. Durch natürliche, oberflächliche Korrosion sind einzelne Fasern aus dem Bündelverband herausgewittert. Probe A/1. — Bildbreite: 0,14 mm. Die dünnsten Fasern weisen eine Dicke von ca. 0,001 mm auf.

## Tafel 3

Fig. a. Mikroskopische Aufnahme eines Malachit-Excentriques im Durchlicht. Probe C/1, Windische Höhe/Kärnten. — Bildbreite: 0,20 mm.

Fig. b. Mikroskopische Aufnahme eines Malachit-Excentriques im Durchlicht. Probe A/1, Ober-Troi, Schwaz/Tirol. — Bildbreite: 0,25 mm.

## Tafel 4

Fig. a. Sekundärelektronen-Rasterbild eines Anschliffes einer Malachitmatrix (dunkelgrau) (Probe C/2) mit eingeschlossenen Malachit-Excentriques (mittelgrau) (Probe C/1) und z. T. radialstrahlig rekristallisiertem Malachitsaum (hellgrau) (Probe C/3). Windische Höhe/Kärnten. — Bildbreite 0,6 mm.

Fig. b. Röntgen-Rasteraufnahme desselben Bildausschnittes wie in Taf. 4, Fig. a.; Kupferverteilung.

Fig. c. Röntgen-Rasteraufnahme desselben Bildausschnittes wie in Taf. 4, Fig. a. Zinkverteilung. Erkennbar ist der höhere Zinkgehalt in der Malachitmatrix gegenüber dem rekristallisierten Malachitsaum.





