

Die Vererzungen im insubrischen Kristallin des Malcantone (Tessin)

und geothermometrische Untersuchungen in Arsenkies-Zinkblende,
Arsenkies-Magnetkies und Magnetkies-Zinkblende führenden Paragenesen

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH
vorgelegt von

Viktor Köppel
dipl. Ing.-Petrograph ETH
geboren am 7. September 1936
von Au, Kanton St. Gallen

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. F. de Quervain, Referent
Prof. Dr. M. Grünenfelder, Korreferent

Zürich 1966

Abstract

The ore deposits described occur in the crystalline basement of the Southern Alps between Lago Maggiore and Lago di Como. This complex is separated in the north from the Penninic gneiss-region of the Tertiary alpine orogeny by the so called Tonale-Linie consisting of E-W striking mylonitic zones.

In the northern and north-western part, the meso- and katametamorphic rocks form synclines with axes plunging W to SE. In the south-eastern part, the epi- and mesometamorphic rocks show a uniform isoclinic structure with a S to SE inclination.

In a few places unmetamorphosed, carboniferous conglomerates and sandstones are intercalated between cataclastic gneisses along a N-S to NE-SW striking overthrust, which separates the meso- and katametamorphic gneisses of the north-western part from the epi- and mesometamorphic gneisses and schists of the south-eastern part.

Towards the south, volcanic series of Permian age rest discordantly on the crystalline basement, and are followed by mesozoic sediments (mainly sandstones, dolomites and siliceous limestones).

During the alpine orogeny these effusives and sediments were slightly folded and transected by faults. In the crystalline basement these movements reactivated old (Herzynian), mainly N-S striking faults, and are also responsible for minor E-W striking overthrusts with a low angle of inclination towards the N.

All the ore deposits in the crystalline basement and in the Permian volcanic series occur in minor faults. An area of about 60 km², where faults are the main tectonic features, is especially rich in ore deposits and is situated west of the N-S striking section of the overthrust separating the meso- and katametamorphic gneisses in the W from the meso- and epimetamorphic rocks in the E.

Within this region two types of vein deposits occur:

1. A pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite-chalcopyrite-paragenesis. Gangue minerals are mainly quartz with chlorite, ankerite and tourmaline. In veins with little or no pyrrhotite and chalcopyrite, sphalerite, galena and gold occur. The wall rock alteration consists of a chloritization, sericitization and ankeritization.
2. The characteristic feature of the second type of vein deposits is the occurrence of a combination of the following Sb-sulfides in variable quantities: tetraedrite, jamesonite, antimonite, antimony, gudmundite, bournonite, miargyrite and pyrargyrite. They are accompanied by galena, sphalerite, chalcopyrite and gold, all of which, except gold, may be present in greater quantities than the Sb-sulfides. Important gangue minerals are quartz and ankerite. The wall rock alteration consists of sericitization, ankeritization and silification.

In many deposits of this second type the pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite-chalcopyrite-paragenesis forms the first mineralization of the veins, but the complete paragenesis is rarely present. In some deposits early arsenopyrite is the most important sulfide.

The two types show a zonal distribution. The Sb-mineralizations occur in an area of about 4 km² and are surrounded in the N, W and S by a belt in which only the pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite-chalcopyrite-paragenesis is present. No ore deposits have been found to the E of the Sb-region.

In the eastern part of the Sb-field there is an area of about 1 km² where quartz-ankerite-sphalerite-baryte veins with little Sb (mainly jamesonite) are frequent.

Since baryte in considerable quantities indicates shallow depths of formation with respect to the surface at the time of its deposition, it is believed that the zonal distribution reflects the depths of formation, i. e. the deposits containing baryte were formed nearer to the surface than the Sb containing deposits, which in turn were formed nearer to the surface than the deposits containing only the pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite-chalcopyrite-paragenesis. The changes in the mineral assemblages can be explained by varying concentrations of elements present in the hydrothermal solutions as they approached the surface.

Geothermometric investigations (see below) show that the veins of the two paragenetic types were formed within about the same range of temperature (350–200 °C).

Outside this area in which faults are the main tectonic features, ore deposits in the crystalline basement are scarce. Towards the N there are pyrrhotite deposits with little pyrite, chalcopyrite and quartz. Isolated deposits of pyrite, pyrrhotite, sphalerite, ankerite, quartz, chalcopyrite and galena, and of pyrite, arsenopyrite, antimonite and quartz occur towards E.

No direct evidence is available as to the age of the ore deposits in the crystalline basement. Indirect evidence suggests a time of deposition between upper Carboniferous and lower Permian.

Within the Permian volcanic series and reaching lower Triassic sandstones (werfenien), baryte-fluorspar deposits with galena, sphalerite, chalcopyrite and tetraedrite occur as fillings of fractures and faults. They are assumed to be the last manifestations of this permian magmatic activity.

Pb-Zn-deposits with little baryte are rare in Triassic dolomites. They are more frequent E of Lago di Como where they are supposed to belong to the east-alpine Pb-Zn-mineralization.

At the bottom of fluvioglacial sediments slightly rounded ore pebbles and boulders are frequent in some places. One type consists mainly of pyrite with minor quantities of magnetite, arsenopyrite, marcasite, pyrrhotite, sphalerite, chalcopyrite, ankerite and quartz. The other type consists of pyrite, quartz, sphalerite, galena and cassiterite.

Geothermometric studies in arsenopyrite-pyrrhotite-, arsenopyrite-sphalerite- and pyrrhotite-sphalerite-assemblages.

1. The arsenopyrite-pyrrhotite-assemblages

Deposits with a pyrite-arsenopyrite-pyrrhotite-chalcopyrite-paragenesis are frequent in the region of Pirocca-Torri-Firinescio.

The S/As-ratio in arsenopyrite indicates a temperature of formation between 300–360 °C*. Pyrite is either absent or younger than arsenopyrite. The next sulfide deposited was monoclinic pyrrhotite, coexisting with pyrite which forms small euhedral inclusions between grain boundaries of pyrrhotite. The Fe-content of pyrrhotite (46,5 atomic %) suggests that it was formed primarily monoclinic, thus indicating a temperature below 300 °C. The last sulfide to form was valleriite which occurs in small chalcopyrite inclusions in pyrrhotite. Its temperature of formation is estimated to lie between 200 and 250 °C.

2. The arsenopyrite-sphalerite-assemblages

These two sulfides provided temperature data on the following two deposits:

- a) Astano. The paragenesis includes: pyrite
arsenopyrite
sphalerite
gold
ankerite
quartz
galena

(listed according to the sequence of deposition)

Inclusions of euhedral pyrite in arsenopyrite and of euhedral arsenopyrite in pyrite indicate that they were formed partly simulatneously. The S/As-ratio in arsenopyrite points to a temperature of formation of 300 °C.

Arsenopyrite occurs together with pyrite also in sphalerite where they form small, euhedral crystals which, by microscopic evidence, were formed simultaneously with sphalerite. The S/As-ratio of such arsenopyrite also indicates a temperature of formation of 300 °C.

Sphalerite also contains inclusions of pyrrhotite and less frequently of chalcopyrite, for both of which microscopic evidence indicates formation by exsolution. The distribution of the unexsolved** Fe-content of

* All temperatures are given without corrections for pressure effects.

** «unexsolved» Fe-content refers to the Fe in sphalerite which is microscopically not exsolved. The Fe-content in the sphalerite lattice could not be determined by X-ray diffraction methods.

sphalerite was studied quantitatively by means of the electron microprobe X-ray analyzer (abbreviated EMX). It was found that between parallel rows of pyrrhotite inclusions, sphalerite contains 12–13 mol% FeS. A decrease of 0,5–2 mol% FeS in areas along cleavage planes with orientated pyrrhotite inclusions was commonly observed. This demonstrates that Fe-diffusion has taken place during the cooling off period of the sphalerite and that the pyrrhotite inclusions therefore represent exsolutions. The diffusion was probably aided by lattice defects along the cleavage planes (see table 16a, p. 96).

The Fe-, As- and Zn-distribution around and in inclusions of pyrite and arsenopyrite in sphalerite does not support or disapprove the view that these inclusions were formed simultaneously with the sphalerite. Areas of sphalerite free of exsolutions but with evenly distributed pyrite inclusions, have a markedly lower FeS-content than sphalerite with exsolutions and less pyrite and arsenopyrite (sample 2 in the table).

The colorimetric and X-ray fluorescence analysis give FeS-contents corresponding to temperatures above the upper stability limit of the arsenopyrite-pyrite-pair (490 °C). The total FeS-content of samples 3 and 4 agrees well with the results obtained by colorimetric and X-ray fluorescence analysis.

In order to agree with the temperature of 300 °C obtained by the S/As-ratio in arsenopyrite, sphalerite should have a total FeS-content of about 8–10 mol%. This is the case in sample 2 (maximum values), in areas where younger sphalerite is in contact with older pyrite and arsenopyrite, but not replacing them, and in areas where sphalerite has replaced pyrite and arsenopyrite. In this case sphalerite outside the replaced area has a markedly lower FeS-content of about 6 mol% which rises within the replaced area to about 7–8, seldom to 9 or even 11 mol% FeS. In all three cases this sphalerite is free of exsolutions.

b) Miglieglia. The paragenesis includes: arsenopyrite
pyrite
sphalerite
ankerite
quartz
jamesonite
tetraedrite
miargyrite
galena
pyrargyrite
gold

(listed according to the sequence of deposition)

Early arsenopyrite has a S/As-ratio indicating a temperature of 360 °C. Early sphalerite has an average FeS-content of 19 mol%. The unexsolved FeS-content ranges from 11,5 to 19 mol%; the average value is 17 mol%. This value again gives a temperature which disagrees with the upper stability limit of the older arsenopyrite-pyrite-pair which were deposited simultaneously.

The deposition of sphalerite as well as of arsenopyrite ended with the formation of tetraedrite. The FeS-content of sphalerite in tetraedrite varies between 6,5 and 8,5 mol%, giving a minimum temperature of 300 °C. The S/As-ratio of arsenopyrite in tetraedrite indicates a temperature of 330 °C. These values agree with the observation that tetraedrite shows exsolutions of chalcopyrite and valleriite which latter is supposed to form between 200 and 250 °C.

3. The pyrrhotite-sphalerite-assemblages

A deposit containing these two sulfides occurs near Anzigo, east of Lugano.

The paragenesis includes: pyrite
pyrrhotite
sphalerite
ankerite
quartz
chalcopyrite
galena

Pyrrhotite was probably formed in equilibrium with pyrite. It does not replace older pyrite. It contains small euhedral pyrites between grain boundaries. The Fe-content of 46,8 atomic% indicates that it was probably formed primarily in the monoclinic form, thus giving a temperature of formation below 300 °C.

X-ray fluorescence analysis of sphalerite gives an FeS-content of 25 mol% and a CdS-content of 0,25 mol%. EMX analysis gives an average unexsolved FeS-content of 11,5 mol% (varying between 11,0 and 12,5 mol%). The exsolved pyrrhotite content (determined by point-counting) amounts to 14 mol% FeS, giving a total FeS-content of 25,5 mol% which corresponds to a temperature of about 680 °C.

The total FeS-content of sphalerite replacing pyrrhotite is the same as in areas where no replacement took place.

3. The sphalerite-assemblages

Several veins containing quartz, ankerite, sphalerite, baryte and Sb-sulfides in minor quantities occur west of Aranno.

This optically anisotropic sphalerite contains no exsolutions and does not replace Fe-sulfides. In thin sections and in etched polished sections it shows zonal growth.

X-ray fluorescence analysis and colorimetric determinations give a FeS-content of 7,0–7,7 mol%, a CdS-content of 0,28–0,31 mol% and a CuFeS₂-content of about 0,4 mol%.

EMX analysis gives an average FeS-content of 7,5 mol% (corresponding to a temperature of about 250 °C), ranging from 3 mol% (less than 200 °C) to 12,5 mol% (410 °C).

The application of the sphalerite-geothermometer shows:

- a) Average values of the FeS-content of sphalerite with zoned structure are meaningless in regard to temperature determinations.
- b) Average values of the FeS-content of sphalerite indicate higher temperatures of formation than the S/As ratio of earlier arsenopyrite.

They lie above the upper stability limit of the earlier arsenopyrite-pyrite-pair. They disagree with the stability limit of monoclinic pyrrhotite.

A rise of temperature during the crystallisation of sphalerite seems unlikely since the arsenopyrite-pyrite-pair never shows any signs of reequilibration. For the same reason it cannot be assumed that the early arsenopyrite-pyrite-pair reequilibrated during the cooling off period. It is assumed that the equilibrium ZnS-FeS was not maintained during the entire period of the deposition of sphalerite.

The S/As-ratio of arsenopyrite was determined by X-ray methods. This ratio is very constant in arsenopyrite of the same deposit and of the same generation, regardless whether the sample was taken from arsenopyrite-pyrite-aggregates or from isolated arsenopyrite aggregates in quartz.

The S/As-ratio was further examined by EMX analysis. Within a crystall the ratio is very constant. It differs slightly from crystall to crystall of the same generation (mostly $\pm 0,5$ atomic%).

Zusammenfassung

Petrographie und Tektonik des Untersuchungsgebietes: Im Kristallin des Seengebietes zwischen Lago Maggiore und Lago di Como wird eine nordwestliche Cenerizone von einer südöstlichen Val-Colla-Zone unterschieden.

Die Cenerizone besteht aus kata- bis mesometamorphen Gneisen. Im nördlichen Teil der Cenerizone herrscht eine Schlingentektonik, welche im Malcantone von einer Bruchtektonik überprägt wird. Die Ganggesteine, welche sich im südlichen Malcantone häufen, stehen vermutlich mit dem permischen Magmatismus in Beziehung.

Im Gegensatz dazu wird die Val-Colla-Zone aus meso- bis epimetamorphen Gneisen und Schiefeln aufgebaut, die ein isoklinales S- bis SE-Fallen zeigen. Die Val-Colla-Zone wurde zwischen Westphal und Perm längs der Caslano-Taverne-Dislokationszone auf die Cenerizone aufgeschoben.

Auf der Morcote-Halbinsel und südlich der Tresa wird das Kristallin des Grundgebirges von permischen Ergußgesteinen und mesozoischen Sedimenten diskordant überlagert. Diese Serien wurden im Tertiär während der alpinen Orogenese etwas verfaultet und durch Brüche verstellt. Im Kristallin des Grundgebirges äußert sich diese Bewegungsphase in der Wiederbelebung alter Störungszonen und in flachen, nach S gerichteten Aufschiebungszonen im nördlichen Malcantone und in der Umgebung des Tamaro. Vererzungen: Sämtliche gangartigen Vererzungen des Grundgebirges und der permischen Ergußgesteine sind an Störungszonen gebunden.

Im Malcantone lassen sich die gangartigen Vererzungen in zwei Hauptgruppen unterteilen, welche eine zonale Anordnung erkennen lassen:

1. Eine Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenese. Bei zurücktretendem oder fehlendem Magnetkies und Kupferkies treten Zinkblende, Bleiglanz und Gold auf. Gangarten sind Quarz, in untergeordneten Mengen Chlorit, Ankerit und Turmalin.
2. Paragenesen mit wechselnden Mengen von Sb-Sulfiden: Fahlerz, Antimonit, Jamesonit, gediegen Antimon, Gudmundit, Miargyrit, Pyrargyrit. Dazu gesellen sich Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und Gold. Gangarten sind Quarz und Ankerit. Die ältere Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenese ist in fast allen Gängen der Sb-Paragenesen nur unvollständig vertreten. Von wenigen Ausnahmen abgesehen tritt sie mengenmäßig gegenüber der jüngeren Sb-Paragenese zurück. Innerhalb des Verbreitungsgebietes der Sb-Paragenese finden sich Gänge mit reichlich Baryt.

Außerhalb des Malcantone finden sich im Cenerigebiet Magnetkiesvorkommen mit wenig Pyrit und Kupferkies. Gegen E treten im Val Cavargna Magnetkies-Pyrit-Vorkommen mit Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz auf, ferner Antimonitvorkommen mit Pyrit und Arsenkies.

In den permischen Ergußgesteinen des Luganeser Porphyrgbietes sind Baryt-Flußspatgänge mit wechselnden Mengen von Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende und Fahlerz verbreitet. Sie reichen bis in das sandig-konglomeratisch ausgebildete Werfenien hinein. Alle Bearbeiter des Luganeser Porphyrgbietes betrachten diese Gänge als die letzten Auswirkungen einer permischen, magmatischen Tätigkeit.

In triasischem Dolomit finden sich selten Bleiglanz-Zinkblende-Vererzungen, z.T. mit etwas Baryt. Östlich des Lago di Como sind sie häufiger anzutreffen. Vermutlich handelt es sich um die westlichsten Ausläufer der ostalpinen Pb-Zn-Vererzungen.

Im Malcantone treten an der Basis verschwemmter Moränen Erzblöcke mit Pyrit, Magnetit, Arsenkies, Markasit (z. T. aus Magnetkies entstanden), Zinkblende, Kupferkies, Quarz und Karbonat, oder mit Pyrit, Zinnstein, Zinkblende, Bleiglanz und Quarz auf. Ihre Herkunft ist unbekannt.

Die Magnetkies-, Arsenkies- und Zinkblende-Geothermometer:

In den Magnetkiesvorkommen des Cenerigebietes ergibt der Fe-Gehalt des hexagonalen Magnetkieses im Gleichgewicht mit Pyrit eine Bildungstemperatur von 300 °C*.

* Alle Temperaturen werden ohne Druckkorrekturen angegeben.

Im Gebiet von Pirocca-Torri-Firinescio deutet das S/As-Verhältnis in Arsenkies auf Bildungstemperaturen von 300–360 °C hin. Der jüngere Magnetkies wurde wahrscheinlich primär monoklin gebildet. Der Bildungsbereich von monoklinem Magnetkies liegt unter 250–300 °C. Als jüngstes Mineral tritt Valleriit (Bildungstemperatur 200–250 °C) als Entmischungen in Kupferkieseinschlüssen im Magnetkies auf.

In Astano hat sich Pyrit und Arsenkies z. T. gleichzeitig ausgeschieden. Das S/As-Verhältnis in Arsenkies zeigt eine Bildungstemperatur von 300 °C an. Der FeS-Gehalt der jüngeren Zinkblende ergibt Temperaturen zwischen 250 und 570 °C. Gleichzeitig mit der Blende gebildeter Arsenkies weist ebenfalls ein S/As-Verhältnis auf, das einer Bildungstemperatur von 300 °C entspricht. Die Bildungstemperaturen der Blende widersprechen nicht nur dem Arsenkies-Geothermometer, sondern sie liegen auch oberhalb der Koexistenzgrenze des Pyrit-Arsenkies-Paares.

Mit der Mikroelektronenonde wurde die Fe-Verteilung in der Blende untersucht. Es konnten Kriterien für die Entmischungsnatur der Magnetkieseinschlüsse gefunden werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß zu Beginn des Zinkblendeabsatzes das Gleichgewicht ZnS-FeS sehr wahrscheinlich bewahrt wurde. Die zuerst gebildete, entmischungsfreie Blende, welche älteren Pyrit und Arsenkies ohne Verdrängung umkrustet, weist einen FeS-Gehalt auf, der einer Bildungstemperatur von etwa 300 °C entspricht. Blende mit niedrigerem FeS-Gehalt verdrängt Pyrit und Arsenkies, wobei im verdrängten Bereich der FeS-Gehalt der Blende ansteigt, so daß eine Temperatur von ungefähr 300 °C resultiert.

Die zunehmende Fe-Aufnahme bei fortschreitender Zinkblendeausscheidung deutet wahrscheinlich auf eine Störung des ZnS-FeS-Gleichgewichtes während des Zinkblendewachstums hin.

In den Vorkommen von Migliaglia haben sich Arsenkies und in geringen Mengen Pyrit ebenfalls gleichzeitig gebildet. Das S/As-Verhältnis in Arsenkies ergibt eine Bildungstemperatur von etwa 360 °C, der FeS-Gehalt der jüngeren Zinkblende eine solche von 570 °C. Es zeigen sich somit dieselben Widersprüche wie im Vorkommen von Astano. Die Arsenkies- und Zinkblendeausscheidung ging im geringeren Ausmaße während der ganzen Gangbildung vor sich und endete erst mit der Fahlerzbildung. Das S/As-Verhältnis von Arsenkies im Fahlerz zeigt eine Temperatur von 330 °C an, der FeS-Gehalt der Blende im Fahlerz ergibt eine Minimaltemperatur (Fe-Überschuß kann nicht nachgewiesen werden) von 280–300 °C. Diese Werte stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß im Fahlerz Entmischungen von Kupferkies und Valleriit auftreten, dessen Bildungsbereich zwischen 200 und 250 °C liegt.

Im Vorkommen von Anzigo tritt älterer, wahrscheinlich primär monoklin gebildeter Magnetkies auf, der oberhalb 250–300 °C nicht mehr stabil ist. Jüngere Blende weist einen FeS-Gehalt auf, der eine Bildungstemperatur von 670 °C anzeigt. Auch hier scheint das Gleichgewicht ZnS-FeS während ihrer Bildung gestört gewesen zu sein.

In den Baryt führenden Zinkblendegängen von Aranno zeigt die Blende einen ausgeprägten Zonarbau, der, wie die Untersuchungen mit der Mikroelektronenonde zeigen, auf wechselnden Fe-Gehalten beruht. Ihr FeS-Gehalt variiert zwischen 3 und 12,5 Mol%. Da nirgends Anzeichen eines Fe-Überschusses während ihrer Bildung vorhanden sind, ergibt sich eine Minimaltemperatur von 420 °C.

Das röntgenographisch bestimmte S/As-Verhältnis im Arsenkies wurde mit Hilfe der Mikroelektronenonde überprüft, um seine Variationsbreite im Arsenkies derselben Vorkommen zu erfassen. Es zeigte sich, daß dieses Verhältnis in Arsenkies derselben Generation eines Vorkommens Schwankungen von höchstens ± 1 Atom% (meist nur $\pm 0,5$ Atom%) aufweist.

Genese: Die zonale Anordnung der Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenese, der Sb-Paragenese und der Gänge mit beträchtlichem Barytgehalt wird als Folge von unterschiedlichen Entfernungen zur Oberfläche bei ihrer Bildung gedeutet. Die barytreichen Gänge sind oberflächennähere Bildungen als die Gänge der Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenese.

Gemäß den Temperaturbestimmungen sind die Sb-Paragenesen bei denselben Temperaturen gebildet worden wie die Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenesen.

Das Auftreten von Sb-Sulfiden und von Baryt wäre demnach die Folge von wechselnden Stoffkonzentrationen in den Lösungen während ihres Aufstieges. Der längere Aufstiegsweg der Lösungen der oberflächennäheren Gangbildungen hätte diesen Konzentrationswechsel ermöglicht. Die Vorkommen der Pyrit-Arsenkies-Magnetkies-Kupferkies-Paragenesen entsprechen vielleicht den tieferen Gangpartien der Sb-Paragenesen.

Alter: Die Gänge des Malcantone sind jünger als die Störungszonen, in denen sie sich befinden. Sie sind älter als die letzte tertiäre Bewegungsphase der alpinen Orogenese. Sie sind jünger als die sauren Ganggesteine.

Da die Vorkommen, welche der Caslano-Taverne-Dislokationszone am nächsten liegen, nur unbedeutende nachträgliche Deformationen zeigen, sind sie wahrscheinlich jünger als diese Störungszone, d. h. jünger als Westphal. Der Goldgehalt der permischen (?) Sedimente im nördlichen Malcantone läßt vermuten, daß die Vererzungen älter sind als diese Ablagerungen.

Die Vererzungen des Malcantone stehen im Zusammenhang mit dem permischen Magmatismus der Südalpen zwischen Lago Maggiore und Lago di Como, sind jedoch etwas älter als die Baryt-Flußspatgänge, welche sich in den permischen Ergußgesteinen finden und bis ins Werfenien hineinreichen.