

FID Biodiversitätsforschung

Decheniana

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der Rheinlande und
Westfalens

Mineralogie einer Kupfer-Nickel Vererzung aus dem Steinbruch
Prangenhäus bei Wülfrath (Niederbergisches Land)

Harms, Udo

2011

Digitalisiert durch die *Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main* im
Rahmen des DFG-geförderten Projekts *FID Biodiversitätsforschung (BIOfid)*

Weitere Informationen

Nähere Informationen zu diesem Werk finden Sie im:

Suchportal der Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main.

Bitte benutzen Sie beim Zitieren des vorliegenden Digitalisats den folgenden persistenten
Identifikator:

[urn:nbn:de:hebis:30:4-197067](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hebis:30:4-197067)

Mineralogie einer Kupfer-Nickel Vererzung aus dem Steinbruch Prangenhäus bei Wülfrath (Niederbergisches Land)

Mineralogy of a Copper-Nickel Mineralization from Prangenhäus Quarry Near Wülfrath (Niederberg area)

UDO HARMS

Manuskripteingang: 8. Juli 2010

Kurzfassung: Mineralchemische Analysen einer Cu-Ni Vererzung ergaben eine praktisch nicht vorhandene molare Cu/Fe Variation von 1,01–1,02 für Chalkopyrit, wohingegen Bornit eine deutlich größere Cu/Fe Variation von 3,1–4,89 aufweist. Ni-Pyrit tritt in zwei Generationen auf: Ni-Pyrit 1 (19,51–23,44 Gew. % Ni; 2,72–5,76 Gew. % Co) und Ni-Pyrit 2 (4,64–7,44 Gew. % Ni; < 0,61 Gew. % Co). Sphaleritaderchen, die das massive Chalkopyriterz durchziehen, haben Fe- und Cd-Gehalte von maximal 0,52 Gew. % bzw. 0,10 Gew. % und sind vergleichbar mit postvariszischem Sphalerit aus anderen Gebieten des Rheinischen Schiefergebirges. Pyrit und Markasit weisen außer Fe und S keine nennenswerten Elementgehalte auf. Für die hydrothermalen Fluide wurden Fe/Ni und Fe/Co Verhältnisse von 6,8 bzw. 67,2 (Ni-Pyrit 1) und 41,7 bzw. 1482,2 (Ni-Pyrit 2) abgeschätzt. Die abgeschätzten molaren Verhältnisse $\log(\text{Fe/Cl})$ zwischen -2,48 bis < -3,34 zeigen einen hohen Salzgehalt der erzbildenden Fluide auf. Aus dem offensichtlichen Fehlen der Paragenese Bornit-Pyrit wird eine Temperaturobergrenze von 228 °C für die Vererzung abgeleitet. Gemäß eines experimentell ermittelten Stabilitätsfeldes ist Ni-Pyrit 1 nur unterhalb von 137 °C stabil. Diese niedrigen Bildungstemperaturen, zusammen mit der ähnlichen Chemie des Sphalerits mit postvariszischem Sphalerit aus dem Rheinischen Schiefergebirge, dem Fehlen von Deformationsstrukturen im Gefüge der Erze und einer vergleichbaren Schwefelisotopie des Chalkopyrits mit der anderer postvariszischer Pb-Zn Erzgänge im Niederbergischen Land deuten auf eine postvariszische Genese der Cu-Ni Vererzung hin.

Schlagwörter: Cu-Ni Vererzung, Steinbruch Prangenhäus, postvariszische Vererzungen, Niederbergisches Land.

Abstract: Mineralchemical analyses of a Cu-Ni mineralization reveal no molar Cu/Fe variations in chalcopyrite (1,01–1,02), whereas bornite displays marked Cu/Fe variations from 3,1 to 4,89. Ni-pyrite appears in two generations: Ni-pyrite 1 (19,51–23,44 wt % Ni; 2,72–5,76 wt % Co) and Ni-pyrite 2 (4,64–7,44 wt % Ni; < 0,61 wt % Co). Sphalerite veinlets crosscutting the massive chalcopyrite ore has Fe and Cd contents of max. 0,52 wt % and max. 0,10 wt % respectively and are comparable with post-Variscan sphalerites from other regions of the Rhenish Massif. Beside Fe and S no significant other element concentrations were detected in pyrite and marcasite. Fe/Ni and Fe/Co ratios of 6,8 and 67,2 (Ni-pyrite 1) respectively and 41,7 and 1482,2 (Ni-pyrite 2) respectively were estimated for the fluids. Estimated molar $\log(\text{Fe/Cl})$ ratios from -2,48 to < -3,34 point to high salinities of the mineralizing fluids. The apparently lack of evidence for the stable phase relation bornite – pyrite place constraints for a upper ore formation temperature of 228 °C. From experimentally derived investigations formation temperature of lower than 137 °C was estimated for Ni-pyrite 1. Low formation temperatures, sphalerite mineral chemistry, lack of deformation fabrics in the ore samples and similar S-Isotopes with those from other Pb-Zn vein type ore deposits in the Niederberg area suggest a post-Variscan origin of the Cu-Ni mineralization.

Keywords: Cu-Ni mineralization, Prangenhäus quarry, post-Variscan mineralizations, Niederberg area.

1. Einleitung

In den späten 1960er Jahren wurde im Steinbruch Prangenhäus durch Abbauarbeiten ein etwa senkrecht stehender, ca. einen Meter mächtiger Erzgang angeschnitten. Dieser bestand im wesentlichen aus massivem Chalkopyrit (Cu-FeS₂). Über die nähere Geologie der Cu-Ni Vererzung ist nichts weiteres bekannt. Dieses Cu dominierte Vorkommen ist für die hydrothermalen Gangvererzungen im Niederbergischen Land un-

gewöhnlich, da es sich hier durchgängig um Pb-Zn Vererzungen mit Galenit (PbS) und Sphalerit (ZnS) Vormacht handelt und Chalkopyrit mengenmäßig eine untergeordnete Stellung einnimmt. Durch den Vortrieb des Steinbruchbetriebs wurde dieser Erzgang vollständig abgefahren, bzw. wieder mit Abraummateriale überkippt (HELMUT LORENZ, mündl. Mitteilung). Daher hat weder viel Erzmaterial den Weg in Privatsammlungen gefunden, noch ist viel im Verlauf der Jahrzehnte erhalten geblieben. Ziel die-

ser Arbeit ist die Beschreibung der in Privatsammlungen soweit noch vorgefundenen Erze und ihrer Verwachsungen, sowie eine Darstellung deren Mineralchemie und Ableitung von Bildungsbedingungen.

2. Geologische Übersicht und Bildungsbedingungen der Erzgänge

Der Steinbruch Prangenhaus (aufgelassen 1997) liegt etwa 18 km nordöstlich von Düsseldorf bei Wülfrath im Niederbergischen Land (Gauss-Krüger Koordinaten: R ²⁵71000 H ⁵⁶84000, topographische Karte 1 : 25000, Blatt 4708 Wuppertal-Elberfeld).

Das Nebengestein wird im Steinbruch Prangenhaus aus variszisch gefalteten Massenkalken des Mittel- bis Oberdevons (Givet bis Adorf) gebildet und baut neben siliziklastischen, mittel- bis oberdevonischen Flinzschiefern und Velberter Schiefen (Tonschiefer, Sandsteine und Konglomerate) den Kern des Velberter Großsattels (Streichrichtung NNE-SSW) auf, dessen Faltenachse nach NNE unter die ebenfalls variszisch gefalteten oberkarbonischen Schichten des südlichen Ruhrgebietes abtaucht. Die Flanken des Velberter Großsattels werden durch Gesteine des Unterkarbons (Kohlenkalk (teilweise dolomitisiert), Alaunschiefer, Kieselschiefer) gebildet. RICHTER (1996) präsentiert einen ausführlichen Überblick der Stratigraphie und Tektonik des Niederbergischen Landes. In allen stratigraphischen Gesteinsserien des Niederbergischen Landes treten hydrothermale, postvariszische Pb-Zn Gangvererzungen auf, die die variszischen Faltenstrukturen etwa NNW-SSE schneiden. Die Mineralausfüllung der Gangvererzungen besteht im wesentlichen aus grobkristallinem Galenit (PbS), Sphalerit/Schalensphalerit (ZnS), Chalkopyrit (CuFeS₂), Pyrit, Markasit (beide FeS₂) und untergeordnet Gersdorffit (NiAsS). Als Gangarten treten Quarz (SiO₂), Dolomit (CaMg[CO₃]₂), Calcit (CaCO₃) und seltener Siderit (FeCO₃) auf. Baryt (BaSO₄) wird selten angetroffen. HARMS & HECKMANN (2004) ermittelten an Hand von Fluideinschlussuntersuchungen für Quarz Homogenisierungstemperaturen von 90–160 °C und für Sphalerit 60–130 °C. Die hydrothermalen Fluide gehören dem Ca-Na-Cl Typ an und weisen eine Salinität von ca. 22 Gew.-% CaCl₂-Äquivalent auf. Sphalerit weist Fe-Gehalte von 0,1–0,5 Gew.-% und Cd-Gehalte von 0,2–0,6 Gew.-% auf (HARMS & HECKMANN 2004). Schwefelisotopen-Untersuchungen ergaben für die Mehrheit der Buntmetallsulfide d ³⁴S-Werte zwischen 0 und +13 Promille und für die Markasitminerali-

isation d ³⁴S-Werte 16–21 Promille (HARMS & HECKMANN 2004). Für die Buntmetallmineralisation wird als Quelle reduziertes Sulfat des Zechsteins gefolgert (durch Subrosion entsprechender Anhydrit-Lagen) und für die Markasitmineralisation kretazisches Meerwassersulfat. Somit werden die Vererzungen zeitlich von HARMS & HECKMANN (2004) als postpermisch (< 248 Mio.a.) eingestuft. HARMS (2007) konnte auf Grund petrographischer Untersuchungen ein Mindestalter der Vererzungen von ca. 32 Mio. a. (mittleres Oligozän) plausibel machen, sodass die Bildung der hydrothermalen Gangvererzungen im Niederbergischen Land auf den Zeitraum zwischen 32–248 Mio.a. eingegrenzt werden kann.

3. Gefüge der Erze

Makroskopisch fallen bei den Erzproben sofort der, als massive Erzmassen auftretende, goldgelb glänzende Chalkopyrit und darin enthaltene idiomorphe Pyritkristalle (weißlich-gelb glänzend) auf, die eine Kantenlänge bis zu einem Zentimeter erreichen können. Diese Struktur wird von feinen dunkelgrau erscheinenden, unregelmäßig verlaufenden Äderchen durchzogen, wobei die Pyritkristalle von den Äderchen nicht durchschlagen werden, sondern von diesen teilweise umhüllt werden.

Auf Grund mikroskopischer Beobachtungen wird die Mineralisation in drei Vererzungsstufen (I, II, III) eingeteilt, je nachdem ob die Mineralien älter (Stufe I) oder jünger (Stufe III) als die Chalkopyritbildung (Stufe II) ist. Hinzu kommt noch eine Vorstufe (älter als Vererzungsstufe I), die im Erzgang auf xenomorphe Calcit- und Quarzkörner beschränkt ist. Auf sie wird in diesem Artikel nicht weiter eingegangen.

3.1. Vererzungsstufe I

Bei der mikroskopischen Untersuchung im polarisierten Auflicht ist Bornit (Cu₅FeS₄) vorhanden, welcher makroskopisch nicht zu erkennen ist. Im polarisierten Auflicht erscheint dieses Mineral rosa-bräunlich. Bornit verdrängt von Korngrenzen aus Calcit und wird seinerseits von Chalkopyrit partiell verdrängt (Abb. 1a). Es konnten alle Zerfallsstadien beobachtet werden, wobei teilweise ehemalige Kristallkanten von Bornit während des Verdrängungsprozesses erhalten bleiben (Abb. 1b). Unter dem Einfluss von Verwitterungsprozessen wandelt sich Bornit stellenweise in blauen Covellin (CuS) (Abb. 1a) um. Der bereits oben erwähnte idiomorphe

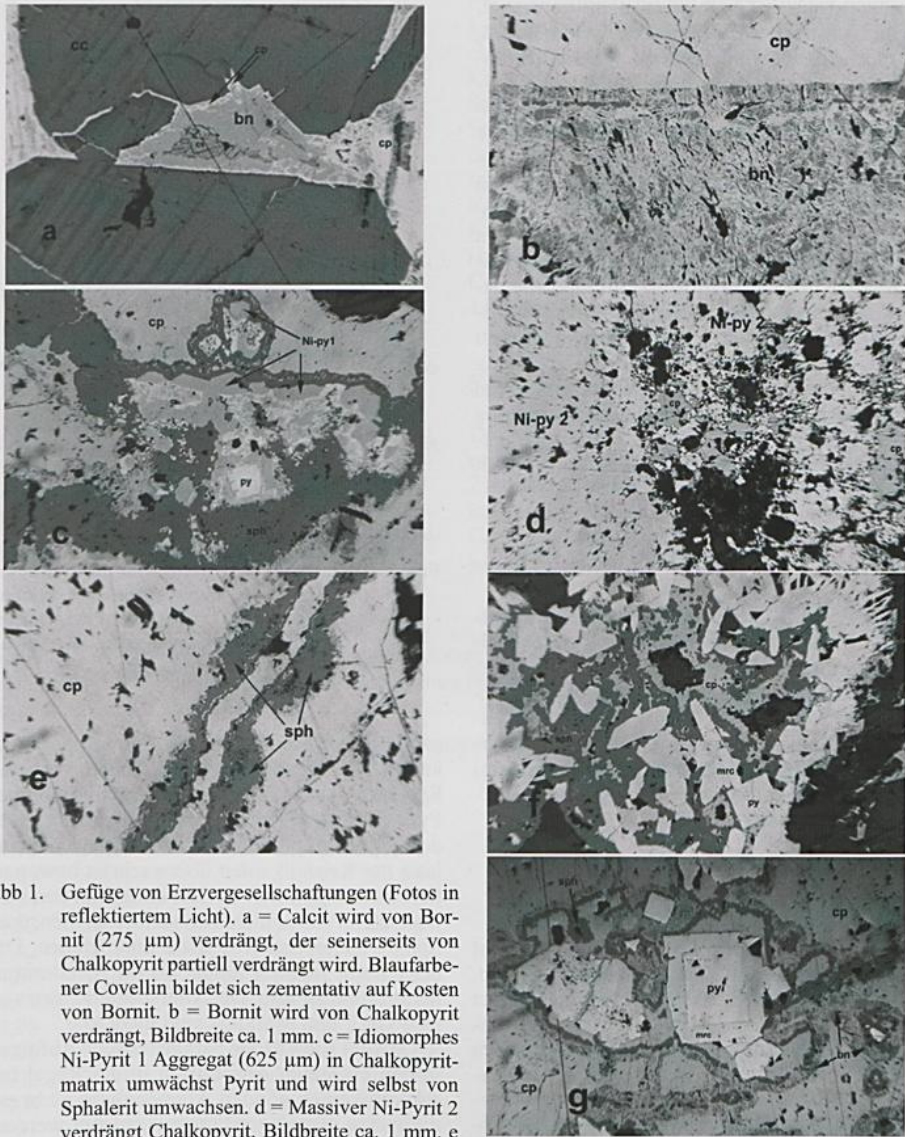


Abb 1. Gefüge von Erzvergesellschaftungen (Fotos in reflektiertem Licht). a = Calcit wird von Bornit (275 μm) verdrängt, der seinerseits von Chalkopyrit partiell verdrängt wird. Blaufarbener Covellin bildet sich zementativ auf Kosten von Bornit. b = Bornit wird von Chalkopyrit verdrängt, Bildbreite ca. 1 mm. c = Idiomorphes Ni-Pyrit 1 Aggregat (625 μm) in Chalkopyritmatrix umwächst Pyrit und wird selbst von Sphalerit umwachsen. d = Massiver Ni-Pyrit 2 verdrängt Chalkopyrit, Bildbreite ca. 1 mm. e = Sphalerit (Breite der Ader: 250 μm) durchzieht Chalkopyrit. f = Markasit (spindelförmig, 80–200 μm) verdrängt Chalkopyrit und Sphalerit. g = Markasit tafeln überwachsen idiomorphen Pyrit (ca. 400 μm). Abkürzungen: bn = Bornit, cp = Chalkopyrit, cc = Calcit, cv = Covellin, mrc = Markasit, Ni-py = Nickelpyrit, sph = Sphalerit, py = Pyrit.

Fig. 1. Photomicrographs in reflected light showing textures of ore assemblages. a = Bornite (275 μm) replaces calcite which is partly replaced by chalcopyrite. Blue coloured supergene covellite formed at the expense of bornite. b = Bornite is replaced by chalcopyrite, wide of image ca. 1 mm. c = Euhedral Ni-pyrite 1 (625 μm) in chalcopyrite matrix overgrowth pyrite and is overgrown by sphalerite. d = Massive Ni-pyrite 2 replaces chalcopyrite (Image ca. 1 mm). e = Sphalerite veinlet (wide ca. 250 μm) crosscutting chalcopyrite. f = Marcasite (spindle shaped, 80–200 μm) replaces chalcopyrite and sphalerite. g = Euhedral marcasite overgrowth euhedral pyrite (ca. 400 μm). Abbreviations: bn = bornite, cp = chalcopyrite, cc = calcite, cv = covellite, mrc = marcasite, Ni-py = Nickel-pyrite, sph = sphalerite, py = pyrite

Pyrit wird durch Chalkopyrit nicht verdrängt, sondern umwachsen. Bei einigen Pyritkristallen, die mechanisch zerbrochen sind, werden die Risse durch Chalkopyrit verheilt. In der Chalkopyritmasse ist wenig mittelgrau gefärbter, xenomorph bis idiomorph ausgebildeter Ni-Pyrit 1 vorhanden, welcher idiomorphen Pyrit umwächst. Diese ganze Struktur wird ihrerseits von Sphalerit (Stufe III) umwachsen (Abb. 1c). Somit sind Bornit, idiomorpher Pyrit und Ni-Pyrit 1 älter als Chalkopyrit. Es ließen sich jedoch keine mikroskopischen Hinweise auf eine ehemalige Verwachsung (Berührungsparagenese) zwischen Bornit und idiomorphem Pyrit finden, von der aus auf eine paragenetische Altersbeziehung zwischen beiden Mineralien geschlossen werden kann. Auch ist die paragenetische Beziehung zwischen Bornit und Ni-Pyrit 1 unklar. Hingegen scheint idiomorpher Pyrit älter als Ni-Pyrit 1 zu sein.

3.2. Vererzungsstufe II

Hierunter wird die Chalkopyritbildung eingereiht. Chalkopyrit verdrängt bzw. umwächst alle anderen Erzminerale der Stufe I. Wie Bornit verdrängt Chalkopyrit Calcit- und Quarzkörner der Vorstufe. Die Verdrängung ist so massiv, dass Chalkopyrit in der Gangvererzung das volumenmäßig völlig dominierende Erzmineral darstellt. Die Stufe II wird daher als Hauptvererzungsphase betrachtet.

3.3. Vererzungsstufe III

Ni-Pyrit 2 bildet kompakte Verwachsungen mit Chalkopyrit und verdrängt dabei letzteren (Abb. 1d). Die Ni-Pyrit 2 Aggregate können dabei mehrere Zentimeter dick werden, erscheinen unter dem Auflichtmikroskop farblich wesentlich heller als Ni-Pyrit 1 und sind unzoniert. Sphalerit (mittelgrau) durchzieht wie oben bereits erwähnt als dünne Äderchen Chalkopyrit. Bei näherer mikroskopischer Betrachtung ist ersichtlich, dass Chalkopyrit durch Sphalerit verdrängt wird. In der Mitte der Äderchen kann noch Chalkopyrit verblieben sein (Abb. 1e). Jedoch wurden auch Calcitkörner in der Adermitte beobachtet. Bornitrelikte können entlang der Sphaleritäderchen diese nachzeichnen. An einigen Stellen werden auch Reste von Bornit von Sphalerit verdrängt. Jedoch lassen sich die Altersbeziehungen zwischen beiden Mineralien nicht besonders klar herausarbeiten. Interessant ist, dass Sphalerit idiomorphen Pyrit der Stufe I als auch Ni-Pyrit 1 in keiner Weise verdrängt,

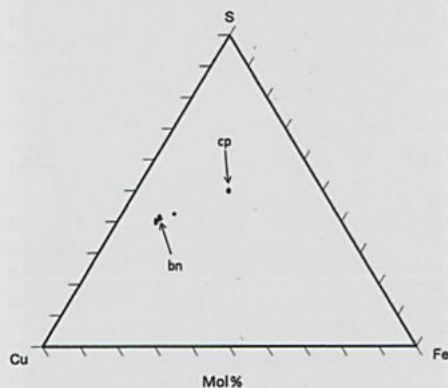


Abbildung 2. Cu-Fe-S System mit Chalkopyrit- und Bornit-Mineralchemie (Mol %) aus dem Steinbruch Prangenhäus. Abkürzungen: cp = Chalkopyrit, bn = Bornit.

Figure 2. Cu-Fe-S system with mineral chemistry of chalcopyrite and bornite (mole %) from the Prangenhäus quarry. Abbreviations: cp = chalcopyrite, bn = bornite.

sondern umwächst. Hyp- bis idiomorpher Markasit (80–200 μm) verdrängt Chalkopyrit und Sphalerit (Abb. 1f). Teilweise wird idiomorpher Pyrit der Stufe I von Markasit vollständig pseudomorphisiert oder durch Markasitkristalle entlang der Kristallkanten überwachsen bzw. partiell verdrängt (Abb. 1g). Es konnte an den vorliegenden Proben nicht beobachtet werden, dass Sphaleritäderchen Ni-Pyrit 2 durchziehen. Daher scheint letzterer jünger als die Sphaleritmineralisation zu sein. Die Altersbeziehungen von Ni-Pyrit 2 und Markasit sind nicht klar.

Obwohl spezifische paragenetische Abfolgen in den einzelnen Anschliffen in der Regel bestimmt werden können, können diese nicht auf die ganze Ganglagerstätte ausgedehnt werden, da die Sulfide mit ziemlicher Sicherheit in mehrfachen Generationen auftreten und auch nicht in ausreichendem Maße Erzproben zur Verfügung standen um eine große statistische Sicherheit zu gewährleisten. Aus diesen Gründen ist die oben gewählte Einteilung als vorläufig zu betrachten.

4. Untersuchungsmethode

Die chemische Zusammensetzung des Fahlerzkristalls wurde mit einer Wellenlängen-dispersiven JEOL JXA 8900R SUPERPROBE Elek-

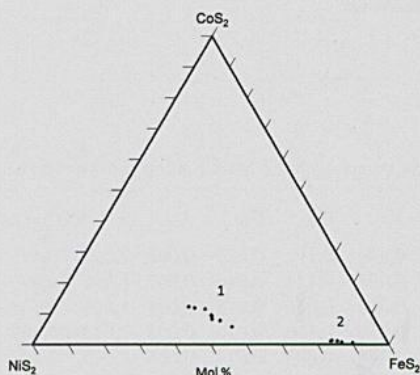


Abbildung 3. NiS₂ – CoS₂ – FeS₂ Diagramm mit Ni-Pyrit 1 und 2 Zusammensetzung in Mol % (Steinbruch Prangenhäus).

Figure 3. NiS₂ – CoS₂ – FeS₂ diagram with Ni-pyrite 1 and 2 compositions in mole % (Prangenhäus quarry)

tronenstrahlmikrosonde am Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre an der RWTH Aachen gemessen. Die Meßbedingungen sind 25 kV Anregungsspannung, Strahlstrom 27 nA und Strahldurchmesser ca. 1–2 µm. Meßzeiten: 10 Sekunden auf dem Peak und 5 Sekunden auf dem Hintergrund. Benutzte Standards und Strahlung wie folgt: NiAs (As-Kα), Co-Metall (Co-Kα), ZnS (Zn-Kα, S-Kα), CuFeS₂ (Cu-Kα, Fe-Kα), Cd-Metall (Cd-Lα). Die Nachweisgrenzen (in ppm) betragen: S = 88, As = 321, Fe = 73, Cu = 128, Zn = 149, Ni = 116, Co = 143, Cd = 143. Die Korrekturmethode ist ZAF.

5. Mineralchemie

Die Untersuchungsergebnisse von Chalkopyrit und Bornit finden sich in Tab. 1 und sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Alle Chalkopyritanalysen plotten in Abb. 2 praktisch auf einem Punkt. Eine Cu-Fe Variation ist nicht zu ersehen (Cu/Fe(molar) : 1,01–1,02). Im Gegensatz dazu steht Bor-

Tabelle 1. Chalkopyrit und Bornit Analysen aus dem Steinbruch Prangenhäus.
Table 1. Chalcopyrite and bornite analyses from Prangenhäus quarry.

Chalkopyrit					Formeln auf 2 Schwefelatome normiert			
Cu	Fe	Gew. %		Summe	Cu	Fe	Zn	S
		Zn	S					
34,56	29,94	–	34,99	99,49	0,997	0,983	–	2,000
34,78	30,19	–	34,44	99,41	1,019	1,007	–	2,000
34,69	30,11	–	34,84	99,64	1,005	0,992	–	2,000
34,84	30,18	–	34,80	99,82	1,010	0,996	–	2,000
34,83	30,17	–	34,74	99,74	1,012	0,997	–	2,000
35,02	30,12	–	34,81	99,95	1,015	0,993	–	2,000
34,86	30,06	–	34,96	99,88	1,006	0,987	–	2,000
34,89	30,28	–	35,00	100,17	1,006	0,993	–	2,000
34,98	30,19	–	34,75	99,92	1,016	0,998	–	2,000
35,06	30,09	–	34,94	100,09	1,013	0,989	–	2,000
35,02	30,10	–	34,89	100,01	1,013	0,991	–	2,000
35,08	30,10	–	34,74	99,92	1,019	0,995	–	2,000
34,61	30,13	0,02	34,84	99,61	1,003	0,993	0,001	2,000
34,79	30,12	0,01	34,24	99,16	1,025	1,010	0,000	2,000

Bornit					Formeln auf 4 Schwefelatome normiert			
Cu	Fe	Gew.%		Summe	Cu	Fe	Zn	S
		Zn	S					
62,28	11,92	0,03	26,11	100,34	4,815	1,048	0,002	4,000
63,49	11,57	0,02	26,47	101,55	4,842	1,004	0,001	4,000
61,18	12,53	0,01	26,37	100,09	4,683	1,091	0,001	4,000
63,41	11,40	0,08	26,29	101,18	4,869	0,996	0,006	4,000
61,98	11,83	0,16	27,30	101,27	4,583	0,995	0,011	4,000
63,95	11,74	0,07	25,98	101,74	4,969	1,038	0,005	4,000
56,86	16,11	0,06	28,02	101,05	4,096	1,320	0,004	4,000
63,02	11,73	0,09	25,21	100,05	5,046	1,069	0,007	4,000

Tabelle 2. Ni-Pyrit Analysen aus dem Steinbruch Prangenhäus.
Table 2. Ni-pyrite analyses from Prangenhäus quarry.

Ni-Pyrit 1														
Gew. %							Formeln berechnet auf 1 Metall-Atom (Fe+Ni+Co+Cu)							
Fe	Ni	Co	Cu	As	S	Σ	Fe	Ni	Co	Cu	As	S	Me/S+(As)	
18,70	21,16	5,30	1,16	0,48	51,84	98,64	0,417	0,449	0,112	0,023	0,008	2,012	0,495	
16,76	23,44	5,76	0,83	0,40	51,74	98,93	0,370	0,493	0,121	0,016	0,007	1,992	0,500	
23,91	19,51	2,72	0,79	0,28	52,07	99,28	0,523	0,406	0,056	0,015	0,005	1,983	0,503	
17,50	22,62	5,52	1,05	0,49	52,21	99,39	0,387	0,476	0,116	0,020	0,008	2,013	0,495	
20,41	21,18	3,92	0,77	0,33	52,26	98,87	0,454	0,448	0,083	0,015	0,005	2,025	0,492	
21,44	20,13	3,61	0,72	0,39	52,05	98,34	0,480	0,429	0,077	0,014	0,007	2,031	0,491	
20,11	21,04	4,45	0,74	0,36	52,04	98,74	0,447	0,445	0,094	0,014	0,006	2,015	0,495	
20,45	21,20	3,86	0,72	0,29	51,88	98,40	0,455	0,449	0,081	0,014	0,005	2,012	0,496	
20,11	20,91	4,27	0,67	0,38	51,99	98,33	0,451	0,446	0,091	0,013	0,006	2,029	0,491	

Ni-Pyrit 2														
Gew. %							Formeln berechnet auf 1 Metall-Atom (Fe+Ni+Co+Cu)							
Fe	Ni	Co	Cu	As	S	Σ	Fe	Ni	Co	Cu	As	S	Me/S+(As)	
38,51	6,03	0,34	1,20	0,25	52,58	98,91	0,844	0,126	0,007	0,023	0,004	2,007	0,497	
37,63	7,27	0,61	0,83	0,26	52,45	99,05	0,821	0,151	0,013	0,016	0,004	1,992	0,501	
38,93	6,69	0,53	0,39	0,07	52,78	99,39	0,844	0,138	0,011	0,007	0,001	1,992	0,502	
40,12	4,64	0,26	1,22	0,18	52,68	99,10	0,875	0,096	0,005	0,023	0,003	2,001	0,499	
37,41	7,44	0,51	1,01	0,35	52,47	99,19	0,816	0,154	0,011	0,019	0,006	1,993	0,500	

nit. Dieses Mineral zeigt eine deutlich größere Cu-Fe Variation ($\text{Cu/Fe}_{(\text{molar})}$: 3,1–4,89) in Abb. 2. Die festgestellten Zn-Gehalte sind in beiden Mineralien sehr niedrig: Chalkopyrit maximal 0,02 Gew. % und Bornit zwischen 0,01–0,16 Gew. %.

Im ternären $\text{NiS}_2 - \text{CoS}_2 - \text{FeS}_2$ Diagramm (Abb. 3) zeigen Ni-Pyrit 1 und 2 eine deutlich bimodale Aufspaltung. Ni-Pyrit 1 besitzt wesentlich mehr Ni (19,51–23,44 Gew. % bzw. 0,406–0,493 Ni Atome pro Formeleinheit (A.p.F.)) und Co (2,72–5,76 Gew. % bzw. 0,056–0,121 Co A.p.F.) als Ni-Pyrit 2 mit 4,64–7,44 Gew. % Ni (0,096–0,154 Ni A.p.F.) und < 0,61 Gew. % Co (< 0,013 Co A.p.F.) (Tab.2). Die Cu-Gehalte in Tab. 2 liegen zwischen 0,67–1,16 Gew. % (Ni-Pyrit 1) und zwischen 0,39–1,22 Gew. % (Ni-Pyrit 2). Dies entspricht 0,7–2,3 Mol % CuS_2 in Ni-Pyrit 1 und 2. As-Gehalte sind mit maximal 0,49 Gew. % im Ni-Pyrit (Tab. 2) unbedeutend niedrig und daher vernachlässigbar. Gemäß der idealen Formel sollte Ni-Pyrit ein Me/S (+As) Verhältniss (Me = Metall) von 0,5 aufweisen. Ni-Pyrit 1 und 2 zeigen fast stö-

chiometrische Me/S (+As) Verhältnisse von 0,491–0,503 bzw. 0,497–0,502 (Tab. 2). VAUGHAN (1969) berichtet über deutlich Metallangereicherte, nichtstöchiometrische Ni-Pyrite mit einem Me/S Verhältniss bis zu 0,6.

Sphalerit ist mit maximal 0,52 Gew. % Fe, 0,10 Gew. % Cd und 0,54 Gew. % Cu (Tab. 3, Abb. 4) als sehr rein zu betrachten. As-Gehalte sind vernachlässigbar niedrig. Ebenso vernachlässigbar sind die Elementgehalte im idiomorphen Pyrit und Markasit. Beide Mineralarten wurden mittels EDS qualitativ überprüft. Außer Fe und S konnten in keinem Fall weitere signifikante Elementgehalte nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden keine quantitativen Analysen durchgeführt.

6. Diskussion

Die in der Vererzung festgestellten Mischkristallfelder für Chalkopyrit und Bornit sind im Hinblick auf eine Cu/Fe Variation (s. Mineralchemie) als praktisch nicht vorhanden bzw. sehr

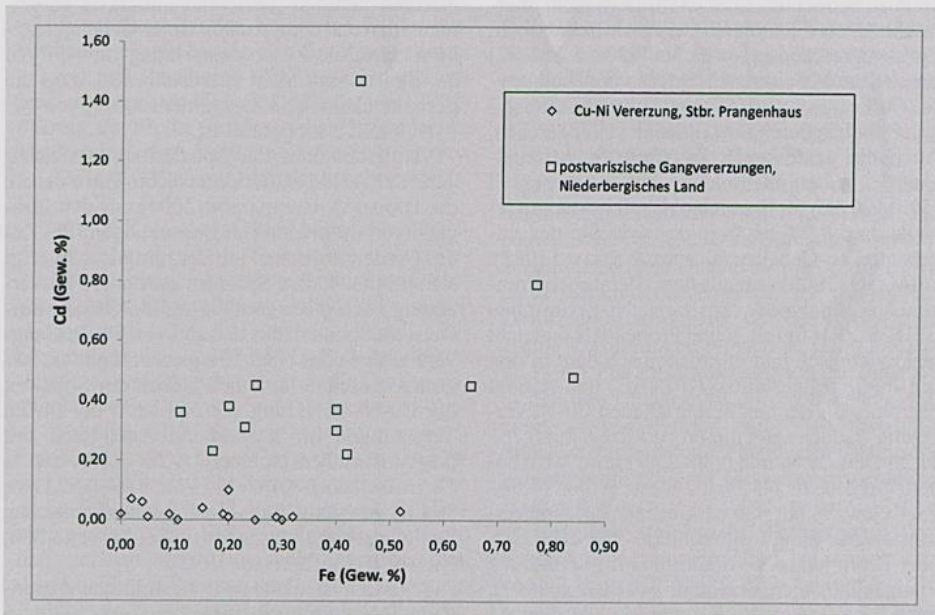


Abbildung 4. Cd-Fe Zusammensetzung von Sphalerit(Steinbruch Prangenhäus und postvariszische Gangvererzungen).

Figure 4. Cd-Fe compositions of sphalerite (Prangenhäus quarry and post-Variscan ore veins).

Tabelle 3. Sphalerit Analysen (Steinbruch Prangenhäus).
Table 3. Sphalerite analyses (Prangenhäus quarry).

Gew. %							Formeln auf 1 Metallatom (Zn+Fe+Cd+Cu) normiert					
Zn	Fe	Cd	Cu	As	S	Σ	Zn	Fe	Cd	Cu	As	S
66,43	0,11	—	0,19	0,09	32,85	99,67	0,995	0,002	—	0,003	0,001	1,003
66,04	0,30	—	0,46	0,05	32,82	99,67	0,988	0,005	—	0,007	0,001	1,001
66,12	0,29	0,01	0,42	0,05	33,25	100,14	0,988	0,005	—	0,006	0,001	1,013
66,76	0,15	0,04	0,17	0,09	32,97	100,18	0,994	0,003	—	0,003	0,001	1,001
66,37	0,32	0,01	0,30	0,14	32,96	100,10	0,990	0,006	—	0,005	0,002	1,002
66,41	0,25	—	0,38	0,03	32,59	99,66	0,990	0,004	—	0,006	—	0,990
66,44	0,19	0,02	0,18	—	32,73	99,56	0,994	0,003	—	0,003	—	0,998
66,69	0,05	0,01	0,13	0,08	32,90	99,86	0,997	0,001	—	0,002	0,001	1,003
65,90	0,20	0,01	0,54	0,03	32,69	99,37	0,988	0,004	—	0,008	—	0,999
66,55	0,09	0,02	0,18	—	33,00	99,84	0,995	0,002	—	0,003	—	1,006
66,88	0,04	0,06	0,12	0,10	32,65	99,85	0,997	0,001	0,001	0,002	0,001	0,992
66,89	0,02	0,07	0,11	0,03	32,88	100,00	0,997	0,000	0,001	0,002	—	0,999
66,40	0,20	0,10	0,20	—	33,13	100,03	0,993	0,003	0,001	0,003	—	1,010
66,85	0,00	0,02	0,06	—	33,06	99,99	0,999	0,000	—	0,001	—	1,007
66,25	0,52	0,03	0,41	—	32,65	99,86	0,984	0,009	0,000	0,006	—	0,989

klein zu betrachten. Dies ist insofern nicht überraschend, als die molaren Cu/Fe Verhältnisse im Einklang mit den experimentell (300 u. 350 °C) ermittelten Mischkristallfeldern von Chalkopyrit (Cu/Fe_(molar): 1–0,87) und Bornit (Cu/Fe_(molar): 3,5–7,5) durch SUGAKI et al. (1975) stehen. Auch die gemessenen Zn-Werte (s. Mineralchemie) stehen im Einklang mit experimentell (300–500 °C) für Bornit und Chalkopyrit mit jeweils max. 0,9 Gew. % in das Kristallgitter eingebauten Zn-Gehalten (KOJIMA & SUGAKI 1985).

HARMS (2009) teilt aus dem Steinbruch Prangenhäuser Analysen von zwei Ni-Pyritproben (PRH 5, PRH 6) mit. Seine Probe PRH 6 gleicht makroskopisch und mikroskopisch dem in dieser Studie festgestellten Ni-Pyrit 2 und stammt ebenfalls aus der hier beschriebenen Cu-Ni Vererzung. Jedoch zeigt die Probe PRH 6 mit 6,75–11,33 Gew. % Ni und 0,86–2,46 Gew. % Co höhere Gehalte als Ni-Pyrit 2 dieser Arbeit (4,64–7,44 Gew. % Ni; < 0,61 Gew. % Co). Interessanterweise ähnelt die zonierte Probe PRH 5, über deren näheres Vorkommen im Steinbruch Prangenhäuser nichts bekannt ist (HARMS 2009), mit 4,32–9,7 Gew. % Ni und 0,21–1,31 Gew. % Co (Hauptzone) chemisch dem Ni-Pyrit 2, wohingegen die Randzone der Probe PRH 5 (11,76–22,38 Gew. % Ni; 1,35–8,16 Gew. % Co) am ehesten mit Ni-Pyrit 1 (19,51–23,44 Gew. % Ni; 2,72–5,76 Gew. % Co) zu vergleichen ist. As-Gehalte von Ni-Pyrit 1 und 2 sind mit maximal 0,49 Gew. % vergleichbar niedrig zu den Analysen (max. 0,77 Gew. % As) von HARMS (2009). Ni-Pyrit kann jedoch auch sehr hohe As-Gehalte aufweisen, wie Analysen der postvariszischen Gangvererzung der Grube Albertsgrube bei Stolberg (KRAHN et al. 1986) mit 4,89–6,08 Gew. % As belegen.

SCHMIDT-BEURMANN & BENTE (1995) konnten experimentell nur bei extremen Drucken (45 kbar) und Temperaturen (700 und 900 °C) nennenswerte CuS₂-Gehalte von 0,6 bzw. 4,5 Mol % in die Pyritstruktur einbauen. Diese CuS₂-Gehalte korrespondieren größenordnungsmäßig mit denen des Ni-Pyrits aus der Cu-Ni Vererzung des Steinbruchs Prangenhäuser (s. Mineralchemie). Somit sind die analysierten Cu-Gehalte im Ni-Pyrit als metastabil zu betrachten. KLEMM (1965) fand bei experimentellen Untersuchungen bei 400 °C eine ausgedehnte Mischungslücke im System NiS₂-CoS₂-FeS₂. Demzufolge liegen die Analysen von Ni-Pyrit 1 komplett und diejenigen von Ni-Pyrit 2 in Abb. 3 weitgehend außerhalb jeglicher experimentell bestimmter Mischkristallfelder. Jedoch fanden SPRINGER et al. (1964) bei der Untersuchung natürlich gebildeter Ni-Pyrite eine vollständige Mischkristallbildung im System NiS₂-CoS₂-FeS₂. Vorige

Autoren nehmen „basierend auf ihren experimentellen und analytischen Untersuchungen, eine metastabile Zusammensetzung für Ni-Pyrit an. Es ist somit nicht auszuschließen, dass die gesamte chemische Zusammensetzung von Ni-Pyrit 1 und 2 metastabil ist.

Vergleicht man die Sphaleritzusammensetzung der vorliegenden Untersuchung mit denen, die HARMS & HECKMANN (2004) aus den übrigen hydrothermalen Gangvererzungen (Pb, Zn) des Niederbergischen Landes mitteilen, so zeigt sich in Abb. 4, dass Sphalerit aus der Cu-Ni Vererzung noch niedrigere Cd und Fe Gehalte aufweist als Sphalerit aus den anderen Pb-Zn Gangvererzungen des Niederbergischen Landes. Insgesamt gesehen lässt sich jedoch der Sphalerit der Cu-Ni Vererzung wie Sphalerit der Pb-Zn Vererzungen im Niederbergischen Land mit postvariszischem Sphalerit (0,05–3,03 Gew. % Fe, meist jedoch < 1 Gew. % Fe; 0,09–0,52 Gew. % Cd) aus dem Links- und Rechtsrheinischen Schiefergebirge vergleichen (SCHAEFFER 1984, KRAHN 1988, REDECKE 1992)

SPRINGER et al. (1964) bestimmten experimentell Verteilungskoeffizienten (D) für die binären Systeme FeS₂-NiS₂ und FeS₂-CoS₂. Mit diesen Verteilungskoeffizienten (7,04 bzw. 15,7) und den durchschnittlichen Molenbrüchen von FeS₂, NiS₂ und CoS₂ für Ni-Pyrit 1 und 2, die sich sehr einfach aus Tab. 2 bestimmen lassen (x Fe,Ni,Co A.p.F.), können Fe/Ni und Fe/Co Verhältnisse der hydrothermalen Fluide abgeschätzt werden. Gemäß der Beziehung von SPRINGER et al. (1964) $C_F/C_M = D \cdot N_{FeS_2}/N_{MeS_2}$ (C = Konzentration im Fluid, N = Molenbruch, Me = Ni, Co) lassen sich folgende Fe/Ni und Fe/Co Verhältnisse in den hydrothermalen Fluiden abschätzen: 6,8 bzw. 67,2 (Ni-Pyrit 1), sowie 41,7 bzw. 1482,2 (Ni-Pyrit 2). Die Abschätzung zeigt, dass Fe gegenüber Ni und Co immer das dominante Metall in den hydrothermalen Fluiden war. Jedoch waren die hydrothermalen Fluide, die Ni-Pyrit 1 vor der Chalkopyritbildung abschieden, stark Ni und Co angereichert, wohingegen zu einem späteren Zeitpunkt (nach Chalkopyritbildung) mäßig Ni- und schwach Co-haltige Fluide Ni-Pyrit 2 absetzten.

YARDLEY (2005) leitet empirisch Gleichungen ab, mit denen sich neben anderen Buntmetall/Cl Verhältnissen das molare Konzentrationsverhältnis von Fe/Cl in hydrothermalen Fluiden abschätzen lässt, sofern eine Vorstellung von der Bildungstemperatur der Erze vorliegt. Gemäß der Gleichung (T in °K): $\log(Fe/Cl) = 1,4 - (1943/T)$ und abgeschätzten Bildungstemperaturen (s. unten) lassen sich molare log Fe/Cl Verhältnisse der Fluide zwischen -2,48 (228 °C) und < -3,34 (< 137 °C) abschätzen. Diese abge-

schätzten Werte deuten auf sehr hohe Salzgehalte relativ zu den Metallen respektive Fe der erzbildenden Fluide hin. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Resultaten der Fluideinschlussuntersuchungen von HARMS & HECKMANN (2004) überein, die für die Fluide auf den Erzgängen im Niederbergischen Land eine hohe Salinität von ca. 22 Gew. % CaCl_2 -Äquivalent nachwiesen (s. Kapitel 2).

YUND & KULLERUD (1966) bestimmten experimentell im Cu-Fe-S System die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den in diesem System stabilen Mineralien zwischen 200 und 700 °C. Sie bestimmten die Paragenese Bornit – Pyrit nur oberhalb von 228 ± 5 °C als stabil, die unterhalb dieser Temperatur durch die Paragenese Chalkopyrit – Digenit (Cu_9S_5) ersetzt wird. Diese experimentellen Ergebnisse werden von denen die SUGAKI et al. (1975) ermittelten in Frage gestellt, die statt der Paragenese Bornit – Pyrit bei 300 und 350 °C die Paragenese Chalkopyrit – Idait ($\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$) als stabil fanden. In den vorliegenden Untersuchungsproben aus dem Steinbruch Prangenhäus konnten in keinem Fall reliktsche Hinweise auf eine ehemalige Verwachsung (Berührungsparagenese) zwischen Bornit und Pyrit gefunden werden, obwohl beide Mineralien der Vererzungsstufe I (s. Gefüge der Erze) angehören, noch fanden sich Hinweise auf Digenit oder Idait. Akzeptiert man mit aller gebotenen Vorsicht die Ergebnisse von YUND & KULLERUD (1966), so kann aus dem Fehlen der Hinweise auf eine ehemalige Paragenese von Bornit – Pyrit eine Obergrenze der Bildungstemperaturen für die Cu-Ni Vererzung im Steinbruch Prangenhäus von 228 ± 5 °C angenommen werden, die nicht überschritten wurde. CLARK & KULLERUD (1963) synthetisierten ein schmales Stabilitätsfeld von Ni-Pyrit zwischen ca. 21 und 27 Gew. % Ni, welches nur unterhalb von 137 ± 6 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt Ni-Pyrit in Vaesit (NiS_2) und Pyrit. Jedoch synthetisierten SPRINGER et al. (1964) Ni-Pyrit noch bei 300 °C und SHIMAZAKI (1971) stellt die Ergebnisse von CLARK & KULLERUD (1963), basierend auf eigenen Untersuchungen, in Frage und hält Ni-Pyrit ebenfalls für ein metastabiles Mineral (s. o.). Ni-Pyrit 1 erfüllt mit 19,51–23,44 Gew. % Ni die Kriterien für das Stabilitätsfeld von CLARK & KULLERUD (1963), hingegen liegt Ni-Pyrit 2 mit 4,64–7,44 Gew. % Ni außerhalb des synthetisierten Feldes. Werden die Ergebnisse von CLARK & KULLERUD (1963) trotz der experimentellen Unsicherheiten und der möglicherweise metastabilen Mineralchemie von Ni-Pyrit zumindest für Ni-Pyrit 1 akzeptiert, so wird die oben abgeleitete obere Temperaturgrenze von

228 °C nicht überschritten und weist andererseits auf sehr niedrige Bildungstemperaturen der Erze hin. Diese niedrigen Bildungstemperaturen stehen im Einklang mit den Untersuchungsergebnissen von HARMS & HECKMANN (2004), die für Sphalerit Homogenisierungstemperaturen zwischen 60 und 130 °C gemessen haben.

Die für die Cu-Ni Vererzung oben abgeleiteten niedrigen Bildungstemperaturen deuten auf eine postvariszische Entstehung dieser Vererzung hin, sind jedoch kein hinreichender Beweis dafür. Jedoch ist das Erzgefüge frei von jeglichen Deformationsstrukturen, wie das für postvariszische Erzbildungen typisch ist (KIRNBAUER et al. 1998). Die Zusammensetzung des Sphalerits in den den Chalkopyrit durchziehenden Äderchen ist vergleichbar mit postvariszischem Sphalerit aus anderen Gebieten des Rheinischen Schiefergebirges (s. o.). Desweiteren werden von HARMS & HECKMANN (2004) aus der Cu-Ni Vererzung des Steinbruchs Prangenhäus zwei Schwefelisotopenwerte für Chalkopyrit ($\delta^{34}\text{S} +11,42$ ‰ und $\delta^{34}\text{S} +10,87$ ‰) mitgeteilt. Diese liegen im festgestellten $\delta^{34}\text{S}$ -Wertebereich von 0 – +13 ‰ der überwiegenden Anzahl der Buntmetallsulfide der postvariszischen Gangvererzungen des Niederbergischen Landes. Aus diesen Gründen ist eine postvariszische Entstehung dieser Vererzung sehr wahrscheinlich, die sich damit zwanglos in die ansonsten durchweg postvariszischen Pb-Zn Gangvererzungen im Niederbergischen Land einfügt. Es soll jedoch nicht unterbleiben, auf ein für die Cu-Ni Vererzung atypisches Merkmal im Vergleich zu anderen postvariszischen Pb-Zn Gangvererzungen im Niederbergischen Land hinzuweisen: Neben der Cu und Ni Dominanz zeigen die hier untersuchten Erze aus der gangartigen Cu-Ni Vererzung ausschließlich Verdrängungsgefüge, wohingegen die Pb-Zn Erzgänge vom Gefüge her durchgängig reine Hohlraum- bzw. Spaltenfüllungen sind und Cu hier eine untergeordnete Rolle spielt.

Danksagung

HELMUT LORENZ, Wuppertal, danke ich für die Bereitstellung von Untersuchungsmaterial aus dem Steinbruch Prangenhäus. SVEN SINDERN (Institut für Mineralogie und Lagerstättenkunde, RWTH Aachen) danke ich für die Ermöglichung der Mikrosondenanalysen. Insbesondere bedanke ich mich bei ROMAN KLINGHARDT (Institut für Mineralogie und Lagerstättenkunde, RWTH Aachen) für seine freundliche und geduldige Unterstützung bei den Messungen mit der Mikrosonde. EVERHARDUS SCHAKEL, Wuppertal, sei für seine Hilfe bei EDV-Problemen gedankt.

Literatur

- CLARK, L.A. & KULLERUD, G. (1963): The sulfur rich portion of the Fe-Ni-S system. – *Economic Geology* **58**, 853–885
- HARMS, U. & HECKMANN, H. (2004): Die Vererzungen des Niederbergischen Landes am Nordwestrand des Rechtsrheinischen Schiefergebirges: Beiträge zu Bildungsbedingungen und Genese anhand Sphalerit-Chemie, Fluideinschlussuntersuchungen und Schwefel-Isotopengeochemie. – *N. Jb. Miner. Abh.* **180**: 287–327, Stuttgart
- HARMS, U. (2007): Markiert die sedimentäre Glaukonitbildung in Ratingen-Lintorf (Rheinland) eine Zeitmarke für die postvaristische hydrothermale Mineralisation im Niederbergischen Land? – Eine Kurzmitteilung. – *Z. dt. Ges. Geowiss.* **158**, 207–211, Stuttgart
- HARMS, U. (2009): Nickeloan pyrite from Prangenhau quarry, Niederberg area, Germany – A short communication. – *Chemie der Erde/Geochemistry* **69**, 279–285
- KIRNBAUER, TH., SCHNEIDER, J. & SCHWENZER, S. P. (1998): Hydrothermale Mineralisationen – Überblick. – In: KIRNBAUER, TH (Ed.): *Geologie und hydrothermale Mineralisationen im Rechtsrheinischen Schiefergebirge*. – *Jahrbuch Nassauischer Verein für Naturkunde, Sonderband I*: 84–97
- KLEMM, D.D. (1965): Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS₂-CoS₂-NiS₂. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abh.* **103**, 205–255, Stuttgart
- KRAHN, L., FRIEDRICH, G., GUSSONE, R. & SCHEPS, V. (1986): Zur Blei-Zink Vererzung in Carbonatgesteinen des Aachen-Stolberger Raumes. – *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.* **34**, 133–157, Krefeld
- KRAHN, L. (1988): Buntmetall-Vererzung und Blei-Isotopie im Linksrheinischen Schiefergebirge und in angrenzenden Gebieten. – *Diss. RWTH Aachen*, 199 S.
- KOJIMA, S. & SUGAKI, A. (1985): Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500 °C and 300°C under hydrothermal conditions. – *Economic Geology* **80**, 158–171
- REDECKE, P. (1992): Zur Geochemie und Genese variszischer und postvariszischer Buntmetallmineralisationen in der Nordeifel und der Niederrheinischen Bucht. – *Diss. RWTH Aachen*, 152 S.
- RICHTER, D. (1996): Ruhrgebiet und Bergisches Land. Zwischen Ruhr und Wupper. *Sammlung Geologischer Führer* **55**. – Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart: 222 S.
- SCHAEFFER, R. (1984): Die postvaristische Mineralisation im nordöstlichen Rheinischen Schiefergebirge. – *Braunschweiger geol. paläont. Diss.* **3**, 206 S., Braunschweig
- SCHMIDT-BEURMANN, P. & BENTE, K. (1995): Stability properties of the CuS₂ – FeS₂ solid solution series of pyrite type. – *Mineralogy and Petrology* **53**, 333–341
- SHIMAZAKI, H. (1971): Thermochemical stability of bravoite. – *Economic Geology* **66**, 1080–1082
- SPRINGER, G., SCHACHNER-KORN, D. & LONG, J.V.P. (1964): Metastable solid solution relations in the system FeS₂-CoS₂-NiS₂. – *Economic Geology* **59**, 475–491
- SUGAKI, A., SHIMA, H., KITAKAZE, A. & HARADA, H. (1975): Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350 °C and 300 °C. – *Economic Geology* **70**, 806–823
- VAUGHAN, D. J. (1969): Zonal variation in bravoite. – *American Mineralogist* **54**, 1075–1083
- YARDLEY, B. W. D. (2005): Metal concentrations in crustal fluids and their relationships to ore formation. – *Economic Geology* **100**, 613–632
- YUND, R.A. & KULLERUD, G. (1966): Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. – *Journal of Petrology* **7**, 454–488

Anschrift des Autors:

Dipl.-Min. UDO HARMS, Luxemburger Allee 47,
D-45481 Mülheim/Ruhr

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Decheniana](#)

Jahr/Year: 2011

Band/Volume: [164](#)

Autor(en)/Author(s): Harms Udo

Artikel/Article: [Mineralogie einer Kupfer-Nickel Vererzung aus dem Steinbruch Prangenhaus bei Wülfrath \(Niederbergisches Land\) 127-136](#)