

**BLEIISOTOPE: ANWENDUNGEN IN LAGERSTÄTTENKUNDE, ARCHÄOMETRIE
UND UMWELTFORSCHUNG AM BEISPIEL DES HARZES**

von

Udo Haack⁺ und Jean Lévêque⁺

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
in Wien

am 13. Juni 1994

Zusammenfassung

Erzgenese

Für nahezu sämtliche Bleiglanzvererzungen des Harzes wurden die Bleiisotope bestimmt. Es handelt sich um typisches Krustenblei, das mit großer Wahrscheinlichkeit durch intraformationale Umlagerung aus den paläozoischen Gesteinen selber stammt, in denen die stratiforme syngenetische Lagerstätte Rammelsberg und die zahlreichen hydrothermalen Gänge vorkommen. Es gibt drei eng begrenzte Felder im Pb-Pb-Diagramm: Eines für den Rammelsberg, eines für winzige Vorkommen im Karst des Zechsteins und im Kupferschiefer am Rand des Harzes sowie eines für nahezu sämtliche hydrothermale Gänge, gleichgültig wo und wie groß die Vererzung ist, in welcher Teufe oder in welcher Paragenese sie vorkommt (Ausnahmen s.u.). Die hydrothermalen Gänge dürften annähernd gleichzeitig aus einem riesigen Hydrothermalsystem vor 170 - 180 Ma entstanden sein. Eine Mitwirkung der Intrusion des varistischen Brocken-Granites bei der Erzbildung muß ausgeschlossen werden.

Prospektion

Für die Prospektion interessant ist, daß entgegen der allgemeinen Regel einige wenig bedeutende Gänge Rammelsberg-Blei enthalten. Diese Gänge liegen entweder nahe am Rammelsberg oder in paläogeographisch ähnlicher Situation am Übergang von der devonischen Oberharzschwelle zum Becken. Es ist plausibel, daß es sich um remobilisiertes Blei aus dem Rammelsberg oder aus analogen

⁺ Prof. Dr. Udo Haack und Dr. Jean Lévêque
Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung
Justus-Liebig-Universität Gießen, Senckenbergstraße 3
D-35390 Gießen, Deutschland

Vorkommen handelt. Dies könnten Hinweise auf größere Erzvorkommen in ca. 1000 m Tiefe sein.

Umwelt

In den Bodenprofil mit starker anthropogener Bleibelastung aus dem Einzugsgebiet eines Trinkwasserspeichers im Harz wurde Blei mit der Isotopensignatur der lokalen Vorkommen gefunden. Es dürfte mit dem Hüttenrauch einer ehemaligen, ca. 15 km entfernten Pb-Zn-Hütte transportiert worden sein. Diese anthropogene Komponente läßt sich anhand der Isotope bereits bis in 1 m Tiefe nachweisen, obwohl die Hütte nur etwa 50 Jahre arbeitete.

Archäometrie

Es lag nahe, zu vermuten, daß das Kupfer zu den 1.000 Jahren alten Bronzetüren und der Bernwardsäule im Dom von Hildesheim aus dem Harz stammt, weil er sehr nahe bei Hildesheim liegt und dort Bergbau seit mehr als 1.000 Jahren urkundlich belegt ist. Die Bleiisotope zeigen aber, daß der Harz kein Material zu den Bronzen des hl. Bernward geliefert haben kann. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß ältere Bronzegegenstände eingeschmolzen wurden, da das Blei und andere Spurenelemente sehr inhomogen in den Bronzen verteilt sind.

Einleitung

Blei enthält die Isotope ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb in wechselnder Zusammensetzung, also mit wechselnden Isotopenverhältnissen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Diese Isotopenverhältnisse variieren deshalb, weil in den Gesteinen aus dem radioaktiven Zerfall von ^{238}U ständig das Isotop ^{206}Pb , aus dem Zerfall von ^{235}U das Isotop ^{207}Pb und aus dem Zerfall von ^{232}Th das Isotop ^{208}Pb neugebildet werden, während die Menge des vorhandenen ^{204}Pb konstant ist. ^{204}Pb ist das einzige Bleiisotop, das sich nicht durch radioaktiven Zerfall vermehrt. In den Gesteinen sind Uran, Thorium und Blei stets als Spurenelemente gemeinsam, aber in wechselnden Proportionen enthalten. Je nachdem, ob das Verhältnis ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) hoch oder niedrig ist, wird sich im Laufe der Zeit ein höheres oder niedrigeres Verhältnis ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) einstellen. Analog ist es für die Verhältnisse ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) und ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Diese Verhältnisse werden umso höher sein, je länger Pb und Uran bzw. Thorium miteinander in den Gesteinen zusammen vorkommen. Eine Bleientwicklungskurve für die durchschnittliche obere Kruste mit durchschnittlichem ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) Verhältnis ist in Abb. 1 dargestellt (nach STACEY & KRAMERS, 1975). Jeder Punkt auf der Kurve ist einem Alter zugeordnet, und die Isotopenzusammensetzung eines jeden Punktes ergibt sich aus der weiter unten angegebenen Formel. Blei, dessen Isotopenzusammensetzung in der Nähe dieser Kurve liegt, muß aus der oberen Erdkruste stammen, nicht aber aus dem Erdmantel. Das trifft auch für die Abb. 1 dargestellten Bleisorten aus dem Harz zu.

Erst wenn Uran bzw. Thorium und Blei voneinander getrennt werden, kommt die Entwicklung der Bleiisotope zum Stillstand. Eine solche Trennung ist die Bildung von Blei-Lagerstätten. Dabei wird das Spurenelement Blei aus den Gesteinen mittels einer heißen, sogen. hydrothermalen Lösung herausgelöst und an anderer Stelle als

Bleiglanz (PbS) gefällt. Bleiglanz ist frei von Uran und Thorium. Folglich kann sich auch die Isotopenzusammensetzung des Bleis in diesem Mineral seit seiner Abschneidung nicht mehr verändern. Bleiglanz konserviert deshalb die Isotopenzusammensetzung des Bleis der erzbringenden Lösung. Und deren Isotopenzusammensetzung wiederum ist das Ergebnis der Mischung der Bleisorten der von ihr ausgelaugten Gesteine. Prinzipiell ist es also möglich herauszufinden, aus welchen Gesteinesformationen das Blei geliefert wurde, wenn man weiß, wie die Isotopenzusammensetzung in ihnen zur Zeit der Erzbildung war. In der Lagerstättenkunde ist dies von großem theoretischen und praktischen Interesse. Man muß dazu die Bleiisotopenzusammensetzung der Erze und der in Frage kommenden Liefergesteine, deren heutige Verhältnisse ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) und ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) sowie das Alter der Vererzung kennen. Dann läßt sich die Zusammensetzung des Bleis ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)_t in den Gesteinen zur Zeit der Erzbildung berechnen und mit dem Blei der Erze vergleichen. Die Formel dazu lautet:

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_t + (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) (e^{\lambda t} - 1).$$

Dabei bedeutet λ die Zerfallkonstante. Analog ist die Formel für ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) und ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Meist werden für solche Untersuchungen nur die beiden vom Uran abstammenden Isotope 206 und 207 benutzt. Deshalb wird im folgenden das vom Thorium abstammende Isotop 208 nicht weiter betrachtet.

Die Bleiisotopenverhältnisse verändern sich bei der Verhüttung nicht. Sie überliefern deshalb getreulich die Isotopensignatur des Rohmaterials, verraten also dessen Ursprung. Daher ist das Blei ein sogen. "Tracer" der ebenso Auskunft über die Herkunft der Metalle in einem Kunstgegenstand wie in einer Umweltverschmutzung geben kann. Nur wenn Erze verschiedener Provenienz bei der Verarbeitung gemischt werden, ist die Herkunft nicht mehr eindeutig zu bestimmen.

Blei in den Lagerstätten des Harzes

a) Geologie

Der Harz baut sich aus nahezu unmetamorphen Sediment- und Vulkangesteinen des Devons und Karbons von mehreren 1000 m Mächtigkeit auf. Er gehört zum Rheinischen Schiefergebirge, ist aber eine durch Mesozoikum von diesem isolierte Scholle. In seiner Mitte erhebt sich das bekannte Massiv des Brocken, das uns anzeigt, daß nach dem Ende der varistischen Faltung, nämlich vor 290 Mio. Jahren (SCHOELL, 1972; MECKLENBURG, 1987), ein granitisches Magma sehr hoch in die Kuste eindrang. Der Ramberg bildet ein kleineres, ähnliches Granitmassiv etwas weiter östlich. In der Umgebung dieser Granite finden sich in den Sedimentgesteinen zahllose steilstehende hydrothermale Gänge, die mit Quarz, Kalkspat und Erzen gefüllt sind, welche von ca. 200 °C heißen Hydrothermen abgesetzt wurden. Die klassische Theorie stellte eine Verbindung zwischen der Bildung dieser Gänge und dem Eindringen des Brocken-Granites in die Sedimente des Devons und Karbons her. Nach dieser Vorstellung soll es sich bei den erzbringenden hydrothermalen Lösungen entweder um solche handeln, die bei der Erstarrung des Magmas freigesetzt wurden oder aber um Lösungen, die aus Poren und Klüften in der

Umgebung des Magmenkörpers stammen, vom Magma erwärmt und zur Zirkulation angeregt wurden. In beiden Fällen müssten die Gänge so alt wie der Granit, nämlich 290 Mio. Jahre sein.

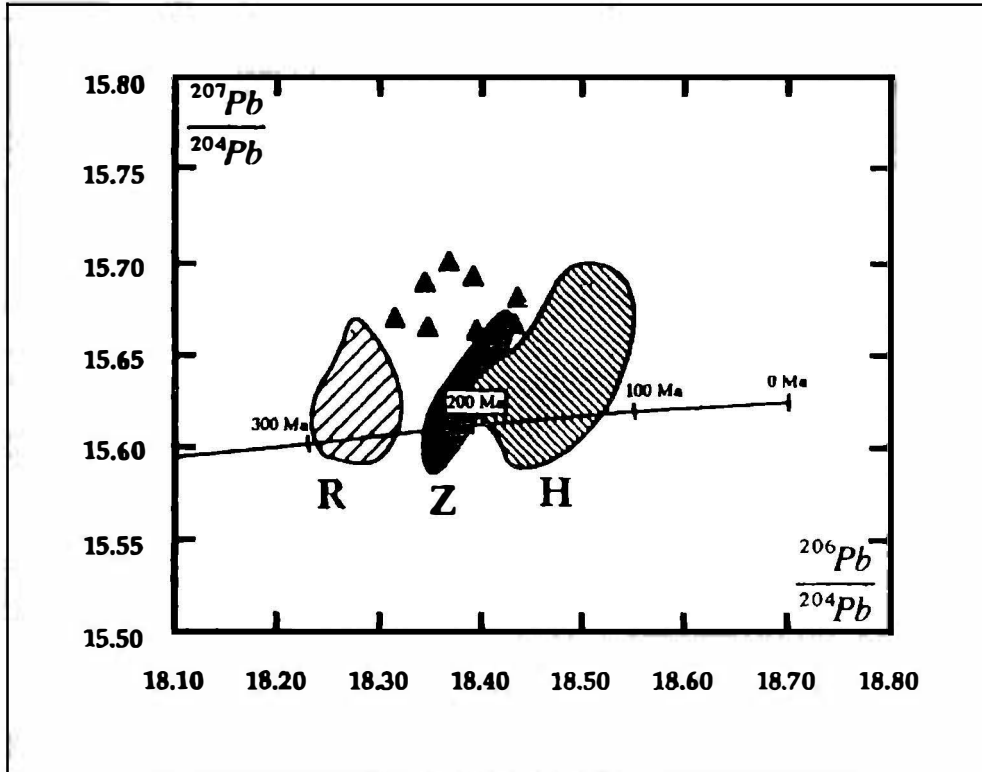


Abb. 1: Die Felder für die Isotopenzusammensetzungen des Bleis aus dem Rammelsberg (R), aus dem Kupferschiefer und Zechstein (Z) und aus den hydrothermalen Gängen (H) liegen entlang der Bleientwicklungskurve nach Stacey und Kramers für die durchschnittliche obere Kontinentkruste. Die Isotopenzusammensetzung von vor 300, 200 100 und 0 (Gegenwart) Mio. Jahren sind durch Querstriche hervorgehoben (Mio. Jahre = Ma). Die Erze enthalten typisches Blei dieser oberen Kruste. Am plausibelsten ist die Vorstellung, daß es zu unterschiedlichen Zeiten aus den paläozoischen Sedimente, in denen die Gänge auftreten, mobilisiert und in den Erzen fixiert wurde. Als schwarze Dreiecke sind die Ergebnisse für die Bronzen des hl. Berward eingetragen. Es ist ganz offensichtlich, daß deren Blei nicht aus dem Harz stammen kann.

Die Gangvererzung des Harzes konnten an einer Stelle mit Hilfe von Sr-Mischungs-
linien datiert werden (HAACK & LAUTERJUNG, 1993). Es handelt sich um die noch

bis vor zwei Jahren abgebaute Ganglagerstätte Bad Grund. Danach entstanden die hydrothermalen Gänge vor 170 - 180 Mio. Jahren im Jura, also 110 - 120 Mio. Jahren nach dem Eindringen des Granites. Sie stehen also in keinem genetischen Zusammenhang mit dem Granit. Dies ist ein Beispiel dafür, daß hydrothermale Erzlösungen auch unabhängig von granitischen Magmen auftreten können. Das Blei dieser hydrothermalen Gänge wird in Abb. 1 mit "H" bezeichnet.

Die bedeutendste Lagerstätte im Harz gehört indessen nicht zu einem der zahllosen Gänge, sondern sie ist eine sogen. stratiforme Lagerstätte. Es handelt sich um den Rammelsberg bei Goslar, der mehr als 1000 Jahre lang abgebaut wurde. Diese Lagerstätte entstand vor 380 Mio. Jahre am Grunde des Devonmeeres. Ein modernes Analogon dazu sind Teilbecken des Roten Meeres, an deren Boden heiße, mit Metallen beladene Salzlösungen austreten und ihre Metallinhalte ausfällen. So entstehen Erzschlämme mit abbauwürdigen Konzentrationen an Buntmetallen. Das Blei dieser Lagerstätten wird in Abb. 1 mit "R" bezeichnet.

Die dritte Art Vererzungen kommt nicht eigentlich im Harz sondern an dessen Rändern im Kupferschiefer und kleinen Gängchen im Karst des Zechstein-Dolomites vor. Es sind unbedeutende Vererzungen. Das Blei dieser Vererzungen wird in Abb. 1 mit "Z" bezeichnet.

b) Bleiisotope

In Abb. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Daten sind detailliert veröffentlicht in LÉVÊQUE & HAACK (1993a). Alle Vorkommen liegen in der Nähe der Entwicklungskurve für das durchschnittliche Blei der Kruste. Das Blei kann also nur aus der Kruste, nicht aber aus dem Erdmantel stammen. Es erwies sich, daß die Bleiisotopenverhältnisse des Rammelsberges (Feld R) recht wenig variieren. Sie unterscheiden sich deutlich von denen der hydrothermalen Gänge (Feld H). Überraschend war, daß die Isotopenverhältnisse aus den verschiedenen Erzgängen in sich praktisch keine Unterschiede zeigen. Bei Abb. 1 ist zu beachten, daß die Skalen sehr stark gespreizt sind und daß der größte Teil der dargestellten Variation in den einzelnen Feldern der Unsicherheit der Messung zuzuschreiben ist. Obwohl also große und kleine Gänge von ganz verschiedenen Orten in ganz verschiedenen Nebengesteinen, in verschiedener Teufe, mit unterschiedlichen Begleitmineralen untersucht wurden, zeigen sie alle (insgesamt 95 Proben), nahezu die gleichen Bleiisotopenverhältnisse. Das ist am besten so zu erklären, daß ein einziges, riesiges Hydrothermalsystem zur gleichen Zeit aus ähnlichen Gesteinen Blei extrahierte, homogenisierte, transportierte und in den Gängen als Sulfid ausfällte. Einzelne Ausnahmen von dieser Regel haben ihre spezielle Bedeutung und werden in dem Abschnitt "Hinweise für die Prospektion" besprochen.

Die Gangvererzung entstanden vor 170-180 Mio. Jahren im unteren Jura zu einer Zeit als ganz Mitteleuropa Krustendehnung erfuhr und sich auch an vielen anderen Stellen hydrothermale Erze bildeten. Es war die Periode, in der sich die Thethys öffnete und die der Entstehung des Atlantischen Ozeans unmittelbar vorausging. In dieser Zeit wurde durch Dehnung Raum für die Gänge geschaffen und das thermische Gleichgewicht in der Erdkruste Mitteleuropas war gestört.

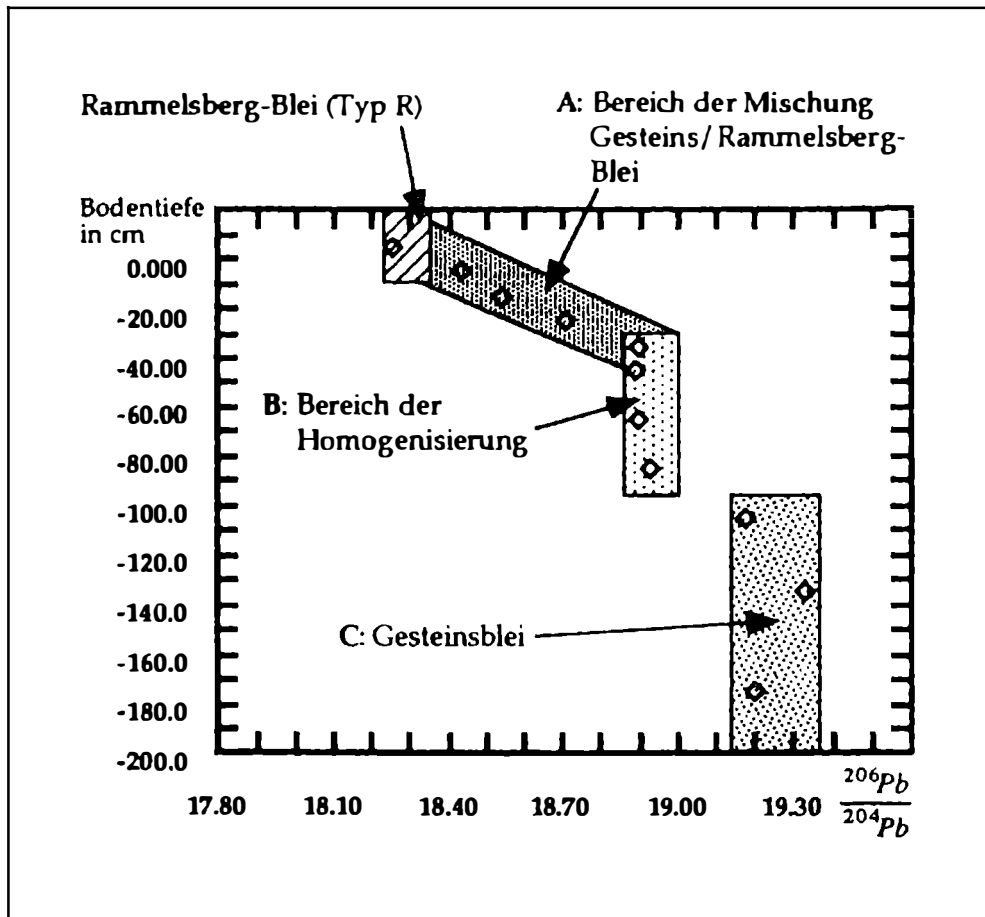


Abb. 2: Das Blei im Auflagehumus (Gehalte bis zu 0,1%) stammt aus dem Rammelsberg. Es wurde vermutlich durch Hüttenrauch eingetragen. Unter dem Humus folgt ein Horizont (A), in dem sich Blei aus dem Rammelsberg und aus dem Gestein mischen. Dieser wiederum wird unterlagert von einer Schicht (B), in der das Blei durch auf- und absteigendes Wasser homogenisiert wurde. Erst unterhalb 90 cm findet sich das originale Gesteinsblei (C).

Das Feld Z der kleinen Vererzungen aus dem Kupferschiefer und dem Zechstein am Rande des Harzes unterscheidet sich von den beiden anderen Feldern in Abb. 1. Das zeigt an, daß die Vererzung in diesen Gesteinen nicht zu deren Hydrothermalsystem gehören können. Wenn sie ihr Blei aus den gleichen Quellen wie die Gänge der Gruppe H bezogen haben, müssen sie früher als diese entstanden sein. Es ist aber auch möglich, daß ihr Blei aus anderen Quellen geliefert wurde.

Aus welchen Gesteinen aber stammt das Blei der Erztypen R und H? Zur Klärung dieser Frage wurden potentielle Liefergesteine auf ihre Bleiisotopenzusammensetzung und ihr ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)-Verhältnis untersucht. Mit Hilfe der oben angegebenen Formel wurde berechnet, wie die Isotopenzusammensetzung in diesen Gesteinen vor 380 Mio. (Typ R, Rammelsberg), vor 240 Mio. (Typ Z, Zechstein) und 180 Mio. Jahren (Typ H, hydrothermale Gänge) war. Die beste Übereinstimmung mit dem Blei der Erze der Typen R und H ergab sich für paläozoische Sedimentgesteine, nicht jedoch für Trias, nicht für das kristalline Grundgebirge (Ecker-Gneis) und insbesondere nicht für den Granit des Brocken-Massives (FRIESE & HAACK, 1993). Letzteres ist ein weiterer Hinweis, daß dieses Massiv mit der Bildung der Ganglagerstätten nichts zu tun hat.

In die gleiche Richtung weisen analoge Untersuchungen der Sr-Isotope hydrothermalen Kalkspäte aus den Gängen (LÉVÊQUE & HAACK, 1993b). Die plausibelste Deutung dieser Befunde ist, daß hydrothermale Lösungen aus dem mächtigen Stapel der paläozoischen Sedimente die Metalle vor etwa 380 Mio., 240 Mio. und 170 Mio. Jahren mobilisierten und dabei homogenisierten. Die Metalle wurden also innerhalb der Formationen, in denen Gänge vorkommen, umgelagert. Früher nannte man diesen - damals nicht beweisbaren - Vorgang Lateralsekretion. Heute nennt man das "Intraformationale Lagerstättenbildung". So hieß auch das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft das die hier geschilderten Untersuchungen finanzierte.

Hinweise für die Prospektion

Wenn auch die weitaus überwiegende Zahl der hydrothermalen Gänge Blei enthält, dessen Isotopenverhältnisse in das Feld H fallen, so gibt es doch einige Ausnahmen: Ein schwach vererzter Gang im Grubengebäude des Rammelsberges (Weißer Hirsch) weist Blei aus dem Feld R (Rammelsberg) auf, desgleichen ein Gang im Devon (Schleifensteintaler Gang). Es ist naheliegend, hier Mobilisation von Rammelsberg-Blei zur Zeit des Jura anzunehmen. Darüberhinaus fand sich dieses Blei auch in spärlichen PbS-Knollen aus den Barytgängen am Nordrand des Iberger Korallenriffes bei Bad Grund. Sowohl der Rammelsberg als auch das Iberger Riff liegen an dem hochmobilen Grenzgebiet der devonischen Westharz-Schwelle und des Goslarer Troges. Diese geologische Information zusammen mit der ungewöhnlichen, auf Mobilisierung von Rammelsberg-Blei deutende Isotopensignatur sind wichtige Hinweise für eine Prospektion zur Auffindung eines möglichen zweiten Rammelsberges (STEDINGK et al., 1990).

Die Bronzen des Hl. Bernward

Der Hl. Bernward war Erzieher Kaiser Ottos III und wurde von ihm im Jahre 993 als Bischof von Hildesheim eingesetzt. Er gründete den Hildesheimer Dom, für den er 4,75 m hohe, aus einem Stück gegossenen Bronzetüren von großer Schönheit stiftete. Auf diesen Türen sind Begebenheiten aus dem Neuen und aus dem Alten Testament dargestellt. Weiterhin stiftete er für die Michaelskirche eine der Trajanssäule in Rom nachempfundene Säule aus Bronze mit Szenen aus der Bibel. Es

handelt sich um einen Säulentypus wie er sich beispielsweise auch vor der Karlskirche in Wien befindet.

Diese Bronzen des Hl. Bernward wurden anlässlich der 1000-Jahrfeier in Clausthal chemisch untersucht. Es kam die Hypothese auf, daß das Kupfer für die Hildesheimer Bronzen aus dem Harz stamme, aus dem seit mehr als 1000 Jahren Erzbergbau urkundlich belegt ist. Diese Hypothese kann durch Vergleich der Isotopenzusammensetzung der Bronzen mit denjenigen der im Harz vorkommenden Bleisorten überprüft werden. Bronzen sind eine Legierung aus Kupfer und Zinn mit Beimengung anderer Metalle, darunter Blei. Zinn kommt im Harz nicht vor; es muß entweder aus Spanien, aus Cornwall oder aus dem Erzgebirge stammen. Zinn kommt als Zinnstein (SnO_2) vor und enthält keine Beimengung von Blei. Andererseits kommt der andere Hauptbestandteil der Bronzen, das Kupfer, in Form verschiedener Sulfide fast immer zusammen mit Bleimineralen vor. Das Blei in den Bronzen (ca. 1%) zeigt also die Provenienz des Kupfers an. Eine weitere Möglichkeit, die spezielle Mischung der Metalle und Isotope in den Bronzen zu erzielen, liegt darin, ältere Gegenstände wieder einzuschmelzen. Da Metalle im Mittelalter vergleichsweise sehr viel kostbarer waren als heute, liegt diese Möglichkeit nahe. Wenn dieser Bronze-Schrott unterschiedlichen Ursprungs ist, kann natürlich die Herkunft der Metalle nicht mehr festgestellt werden.

Die Ergebnisse für die Bronzen sind in Abb. 1 mit denen für die Harzer Erze verglichen. Es ist ganz offensichtlich, daß weder der nahe Rammelsberg noch die Harzer Gänge als Lieferanten des Bleis und damit - implizit - des Kupfers in Frage kommen. Auch eine Mischung von beiden ist auszuschließen, da dazu die ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)-Verhältnisse zu hoch sind. Ebenfalls auszuschließen sind die Kupfer-Zinn-Vorkommen in Südspanien, weil diese viel niedrigere ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)-Verhältnisse haben. Eine Zuordnung zu bestimmten Vorkommen ist bisher noch nicht gelungen. Vermutlich wird sie auch nicht gelingen, da es nicht unwahrscheinlich ist, daß hier ältere Bronzen eingeschmolzen wurden. Dafür spricht, daß in den Hildesheimer Bronzen die Variation der ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)-Verhältnisse viel größer ist als die Variation in allen Harzer Ganglagerstätten insgesamt. Es wurde also kein einheitliches Material verwendet, und es wurde auch nicht durch den Schmelzprozeß homogenisiert. Auch die Gehalte an Spurenelementen variieren stark, wie von Prof. Brockner an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld festgestellt wurde.

Umweltforschung

Ein Problem, das sich auch im Harz stellte und das nur mit der Kenntnis der Bleisotope der dortigen Erze gelöst werden konnte, war folgendes: Das Einzugsgebiet der Söse-Talsperre im Südharz, die das Trinkwasser für Bremen, Göttingen und 100 andere kleine Orte liefert, ist stark mit Blei kontaminiert, obwohl dort keine Erzgänge zu Tage austreichen. es muß sich also um eine anthropogene - Kontamination handeln. Im Auflagehumus finden sich bis zu 1000 ppm Pb (also 0,1%) in der Trockenmasse. Diese Konzentration fällt dann mit der Tiefe rasch ab und pendelt sich bei dem natürlichen Wert von 10 - 20 ppm ein. Der Verdacht war, daß das Blei im Auflagehumus aus der Verbrennung von Benzin stammt. Das für

die Benzinadditive verwendete Blei kommt sehr oft aus Australien und hat Isotopenzusammensetzungen, die sich von denjenigen einheimischer Provenienz stark unterscheiden (s. Abb. 3). Es wurde also erwartet, in der bleireichen obersten Schicht australisches Blei oder zumindest eine Komponente davon zu finden. Es wurden deshalb zwei Bodenprofile bearbeitet, die vorher von H. Heinrichs vom Geochemischen Institut der Universität Göttingen genommen und geochemisch untersucht worden waren. Beide sind einander sehr ähnlich.

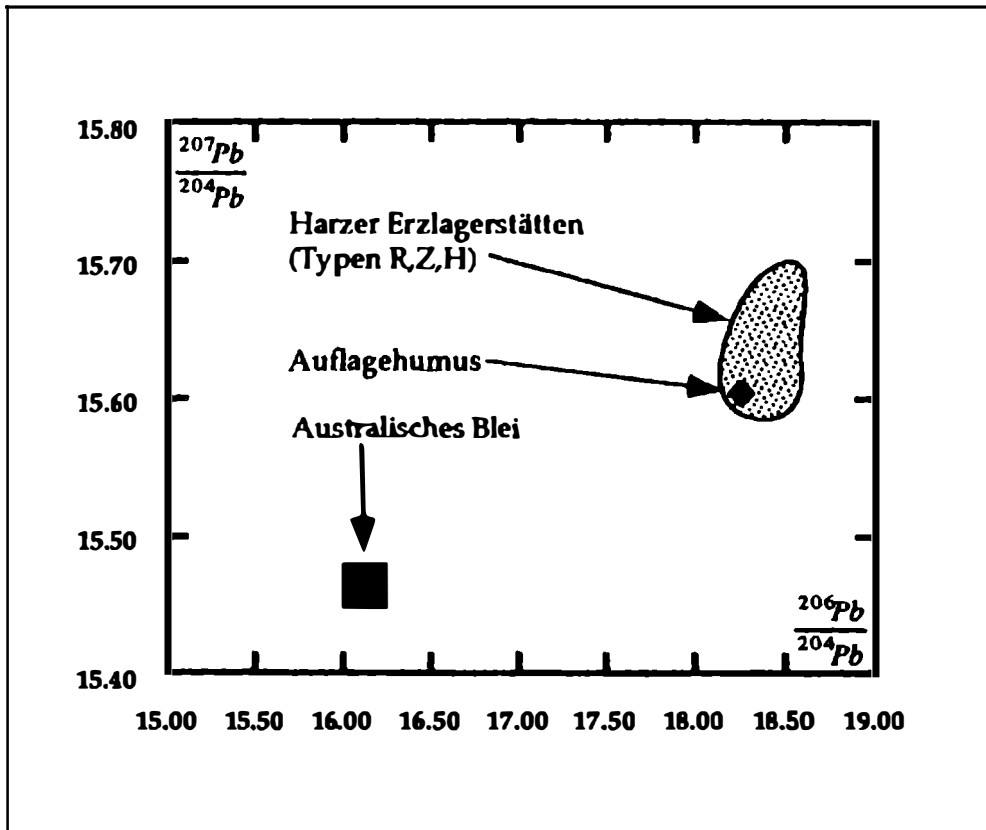


Abb. 3: Vergleich von Harzer Blei (alle Typen in einem Feld zusammengefaßt) mit dem Blei der riesigen australischen Lagerstätten Broken Hill, Mount Isa und Mac Arthur River, wie es für Benzin-Additive typisch ist. Eingezeichnet ist auch das Blei aus dem Auflagehumus im Einzugsgebiet der Söse-Talsperre. In ihm ist keine Komponente australischen Bleis nachzuweisen. Dagegen ist die Herkunft dieses Bleis aus Harzer Erzen und sein Transport über den Hüttenrauch sehr plausibel.

Die Bleiisotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Tiefe eines dieser Profile sind in Abb. 2 dargestellt. Der Vergleich zwischen Harzer Bleierzen und solchen aus Australien, zeigt Abb. 3. Es ergab sich, daß das Blei im Auflagehumus keineswegs aus Australien stammt, sondern größte Ähnlichkeit mit demjenigen von Harzer Erzen aufweist. Die Erklärung dafür dürfte sein, daß bis vor 20 Jahren noch eine Blei-Zink-Hütte im 15 km entfernten Clausthal-Zellerfeld betrieben wurde, die Harzer Erze verwendete. Das Blei muß mit dem Hüttenrauch in den Humus gelangt sein. Wenn eine Bleikomponente von Broken Hill in Australien aus dem Benzin-Blei vorhanden ist, dann ist ihr Anteil so gering, daß er nicht mehr nachweisbar ist. Die Isotopenzusammensetzung des Bleis, das als Spurenelement natürlicherweise vorhanden ist, wird durch den Abschnitt C des Profils repräsentiert. Der Abschnitt A stellt einen Bereich der Mischung zwischen Hütten- und Gesteinsblei dar, der Abschnitt B repräsentiert eine Zone der Homogenisierung. Wie diese zustande kommt, d.h. welche Transportmechanismen wirken, ist bisher ungeklärt. Es ist denkbar, daß die feinen Wurzeln der Fichte oder evtl. Pilzfäden bei der Umverteilung des Bleis mitwirken. Auf jeden Fall läßt sich zeigen, daß eine anthropogene Bleikomponente bereits 1 m tief in den Boden eingedrungen ist. Das wäre aus dem Bleikonzentrationsprofil alleine nicht zu beweisen gewesen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Bleiisotope konnte geklärt werden, daß das Blei in den Harzer Erzen aus der Kruste, speziell aus den paläozoischen Sedimenten, nicht aber aus dem Granit stammt. Diese Information ist ein wichtiger Baustein für ein zutreffendes Modell der Genese dieses bedeutenden Lagerstättenbezirkes. Interessante Hinweise für die Prospektion auf einen neuen Rammelsberg ergeben sich aus der Kombination geologischer mit isotopengeochemischen Informationen. Die Kenntnis der Bleiisotope der Harzer Erze ermöglichten auch den Nachweis, daß das Metall der Bronzen des Hl. Bernward in Hildesheim nicht aus dem Harz stammen kann. Vermutlich wurden ältere Werkstücke wiederverwendet, da die Variation der Bleiisotopenverhältnisse deutlich größer ist, als unter allen Harzer Ganglagerstätten insgesamt. Die Isotopenanalysen von Blei aus stark belasteten Böden im Einzugsbereich des Trinkwasserspeichers Söse-Talsperre ergab, daß nicht etwa Blei aus Benzin Hauptbestandteil der Kontamination ist, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit Blei aus Harzer Erze. Die Kontamination ist vermutlich auf den Hüttenrauch der früher in dem 15 km entfernten Clausthal-Zellerfeld betriebenen Blei-Zink-Hütten zurückzuführen. Dieses Blei vermischte sich mit dem Blei aus den verwitternden Gesteinen. Erst ab 1m Tiefe ist keine Kontamination mehr festzustellen.

Danksagung

Ich danke der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft sehr herzlich für die Einladung zum Vortrag nach Wien und für die Möglichkeit der Publikation. Ich danke insbesondere auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Intraformationale Lagerstättenbildung" den Großteil der hier vorgestellten Forschungsergebnisse durch großzügige Förderung über Jahre erst ermöglichte.

Literatur

- FRIESE, K., HAACK, U. (1993): Lead isotopes in the Brocken granite. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal Vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series on Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 30, 279 - 284.
- HAACK, U., LAUTERJUNG, J. (1993): Rb/Sr-dating of hydrothermal overprint in Bad Grund by mixing lines. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal Vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series on Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 30, 103 - 114.
- LÉVÊQUE, J., HAACK, U. (1993a): Pb isotopes of hydrothermal ores in the Harz. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series on Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 30, 179 - 210.
- LÉVÊQUE, J., HAACK, U. (1993b): Sr isotopes in calcites from hydrothermal veins in the Harz and possible sources of solutions. - In: MÖLLER, P., LÜDERS, V. (Eds.): Formation of Hydrothermal vein Deposits. A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits in the Harz Mountains. - Monograph Series on Mineral Deposits, Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 30, 159 - 168.
- MECKLENBURG, S. (1987): Geochronologische und isotopengeochemische Untersuchungen an Gesteinen des Brockenintrusivkomplexes (Westharz). - Diss. Univ. Hamburg.
- SCHOELL, M. (1986): Radiometrische Altersbestimmungen am Brocken-Intrusivkomplex als Beispiel der Interpretation diskordanter Modellalter. - In: Wendt, I.: Radiometrische Methoden der Geochronologie. - Clausthaler Tektonische Hefte, 23, 132 - 157.
- STACEY, J.S., KRAMERS, J.D. (1975): Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. - Earth Planet. Sci. Lett., 26, 207 - 221.
- STEDINGK, K., LÉVÊQUE, J., HAACK, U. (1990): Zur Frage der Erzhöflichkeit der Basisschichten des Iberger Riffes bei Bad Grund (NW-Oberharz). - Erzmetall, 43, 380 - 383.