

Geochemische Parameter der Blei-Zink-Vererzung in Karbonatgesteinen und anderen Sedimenten

Von ERICH SCHROLL*)

Mit 8 Abbildungen und 2 Tabellen

*Geochemie
Sedimentgesteine
Karbonate
Pb-Zn-Vererzung*

Zusammenfassung

Die Kombination chemischer und isotopischer Daten von Nebengestein, Erz- und Gangartmineralen ermöglicht die eindeutige geochemische Charakterisierung von Erzlagerstätten auf genetischer Grundlage und schafft die Voraussetzung für eine geochemische Klassifikation. Dies wird am Beispiel der schichtgebundenen Blei-Zink-Vererzungen gezeigt.

Als Datenmaterial dienen: Spurenelementverteilungen in Sphaleriten, Schwefelisotopenverteilung in Sulfaten und Sulfiden, Kohlenstoff- und Sauerstoffverteilung in Karbonaten und Bleiisotope. Aus diesen Meßdaten lassen sich Informationen über Herkunft (Stoff und Art der mineralisierenden Lösungen, Laugungstemperatur), Reaktion mit dem Nebengestein und Art der geochemischen Falle ableiten.

Summary

The combination of chemical and isotopical data enables nowadays a definite characterization basing on genetical features. These data are fundamental for a geochemical classification of ore mineralizations. This is shown on the example of lead-zinc mineralizations hosted in sediments using the trace element distribution of sphalerites, the distribution of sulphur isotopes of sulphates and sulphides, the distribution of carbon and oxygen isotopes of carbonates, and the lead isotopes. These data supply informations about the origin of elements and the temperature of leaching, ore solution, wall rock reactions, and geochemical barrier.

1. Vorbemerkung

In der Petrologie verwendet man schon lange die chemische Gesteinsanalyse zur Charakterisierung. Die Berechnung von NIGGLI-Werten oder der CIPW-Norm aus den Hauptbestandteilen einer Silikatgesteinsanalyse sind geläufige Verfahren. Die ergänzenden Spurenelementanalysen haben viel dazu beigetragen, innerhalb von Gesteinsfamilien, wie Basalten, Andesiten und Graniten, feinere genetisch bedingte Unterschiede erkennen zu lassen. Für den Geologen ist heute ihre praktische Anwendung zu einer geläufigen Methodik geworden, wie etwa die geotektonische Charakterisierung der Basalte nach PEARCE & CANN (1973). Die kombinierte Charakterisierung mit Hilfe der Isotopendaten liegt erst in Ansätzen vor.

Der Verfasser hat 1979 auf die Möglichkeit der Charakterisierung von Erzmineralisation hingewiesen. Allerdings ist die geochemische Charakterisierung von Erzmineralisation, bzw. Lagerstätten ungleich schwieriger als bei Gesteinen, obwohl Vererzungen ebenso Gesteinscharakter aufweisen und die Depositologie eigentlich als eine Art spezielle Petrologie aufzufassen ist. Erzgesteine sind aber in ihren Eigenschaften nicht unbedingt Massengesteinen gleichzusetzen. Ihre Zusammensetzung ist oft varianter und komplexer, auch in Bezug auf den zu unterscheidenden Erzkörper. Die Reaktionszone im Nebengestein verlangt zusätzliche Betrachtung. Erschwerend sind die bergbautechnischen und bergwirtschaftlichen Einflüsse, die es oft nicht gestatten, eine Lagerstätte vollkommen in allen ihren Eigenschaften zu erfassen, auch dann, wenn die Erkenntnis der ökonomischen Bedeutung eines richtigen genetischen Modelles beim Bergbautechniker bereits an Boden gewinnt.

Eine Analyse des Erzgesteines ist daher oft nicht zielführend. Hauwerk- oder Erzkonzentrat können nur annähernd Daten liefern. Ebenso wie bei der Bauschanalyse der Silikatgesteine ist die Kenntnis der Mineralphasenzusammensetzung unerlässlich, wozu noch kommt, daß hydrothermale Vererzungen oft aus mehreren Mineralsukzessionen bestehen. Sekundär bedingte Veränderungen, wie durch Prozesse der Oxydation und Zementation, sind bei der geochemischen Charakterisierung im allgemeinen auszuschließen.

Bei Erzgesteinen, vor allem solcher hydrothermalen Bildungsgeschichte, bietet sich oft nur die Methode einer gezielten Probenahme von Erzen, Gangartmineralen und Nebengesteinen an, die es ermöglichen soll, aus dem Einzelnen oder besser aus einer Summe einzelner Grundgesamtheiten auf das Ganze zu schließen.

2. Indikatorparameter

Die chemische und isotopische Analyse verschieden ausgewählter Mineralarten und der Vergleich der Vererzung mit dem Nebengestein liefert Daten, die für geochemisch bedingte Prozesse indikativ sind. Das Datenmaterial ist auf physikochemische Prozesse, soweit geochronologische Methoden angewendet werden,

*) Anschrift des Verfassers: HR Prof. Dr. ERICH SCHROLL, Geotechnisches Institut der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, POB 8, A-1031 Wien.

auch auf die physikalischen Prozesse des radioaktiven Zerfalls zurückzuführen.

Die geochemische Methodik macht es möglich, nicht nur Mineralphasen oder deren Assoziationen zu untersuchen, sondern auch Rückschlüsse auf nicht mehr vorhandene Phasen, wie Wasser, zu zeigen. Man faßt die Daten zu Indikatorparametern zusammen, die Auskunft über folgende Bedingungen der Erzgenese geben können:

- Herkunft
- Art der Erzlösungen und Gase
- Reaktion mit dem Nebengestein
- Veränderungen während Migration, Absatz und Remobilisation
- Physikochemische Bedingungen, wie Temperaturen der Laugungs-, Absatz- und Remobilisationsprozesse, Gleichgewichtsbedingungen, System (geschlossen/offen)
- Einfluß supergener und biogener Prozesse.

Eine Auswahl von geochemischen Daten, die für die Erstellung der genannten Indikatorparameter getroffen werden können, sind in Tabelle 1 angeführt. Die Auswahl kann nur beispielhaft sein, da die Methodik der chemischen Analytik, vor allem der Mikroanalytik, die in situ-Messungen am einzelnen Kristallkorn gestattet und ständig weitere Möglichkeiten bietet. Auf die richtige und wirtschaftlich vertretbare Auswahl geeigneten, signifikanten Datenmaterials kommt es jedoch an (siehe auch SCHROLL, 1984, *ibid.*).

Tabelle 1: Auswahl chemischer und isotopischer Daten.

Chemische Parameter	Chemische Zusammensetzung der Erzmineralisation in Haupt- und Nebenelemente, Spurenelemente Reaktion mit dem Nebengestein Chemische Charakterisierung der Erzminerale und der Gangartminerale Chemische Charakterisierung koexistenter Mineralphasen
Isotopische Parameter	Stabile Isotope Kohlenstoff Sauerstoff Schwefel Isotopenzusammensetzungen, die durch radioaktive Prozesse beeinflusst werden Blei Strontium Radioaktive Uhren Kalium/Argon u. a.

Chemische Indikatorparameter

Die Elementassoziation einer hydrothermalen Vererzung hängt primär vom Chemismus und der mineralogischen Zusammensetzung des Muttergesteins, der Art der wässrigen Lösung oder des Wasserdampfes und der Laugungstemperatur ab.

In der hier zu betrachtenden Elementassoziation Fe-Cu-Pb-Zn ist eine eindeutige Beziehung in der oben erwähnten Art gegeben, wie schon im vorhergehenden Beitrag (SCHROLL, *ibid.*) dargestellt worden ist. Die Spurenelemente folgen der Assoziation der Hauptmetalle. Chalkophile Elemente wie Ag, Au, Cd, Hg, In, Sn, Sb, Bi, Se oder Te folgen eher Cu und Fe, oxichalkophile Elemente wie Ga (zum Teil), Tl, Ge oder As eher Zn und Pb, wenn Cu und Fe völlig zurücktreten.

Sicher spielen auch geochemische Fallen eine gewisse, primär aber nicht entscheidende Rolle. Die Abscheidungstemperatur kann auch niedriger sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Spurenelementverteilung in Erzmineralen und Gangarten ist schon empirisch lang erkannt (vgl. dazu SCHROLL, 1976). Die Temperatur (und Druckabhängigkeit) der Verteilungskoeffizienten eines Spurenelementes zwischen Mineral und Lösung bildet die physikochemische Grundlage. Es ist vor allem das Verdienst von MÖLLER und Mitarbeiter, diese Problematik einer eingehenderen praxisorientierten geochemisch-physikochemischen Betrachtung zugeführt zu haben (z. B. Seltene Erden in Fluorit [MÖLLER et al., 1976], Ga und Ge in Sphaleriten [MÖLLER et al., 1980, 1983]).

Als Beispiel sei das Variationsdiagramm Ga/Ge in Zinkblenden herausgegriffen (Abb. 1). Das Ga/Ge-Verhältnis zeigt innerhalb schichtgebundener Pb-Zn-Lagerstätten charakteristische Unterschiede. Die Sphalerite einer Lagerstätte tendieren zu charakteristischen Ga/Ge-Verhältnissen. Veränderungen sind auf Remobilisation oder andere Einflüsse zurückzuführen. Eine Korrelation mit den Absatztemperaturen, die unter 200°–250°C liegen, ist nicht herzustellen.

Etwa über einem Ga/Ge-Verhältniswert von Eins kommen Sphalerite zu liegen, die entweder aus dem Bereich eines höheren Metamorphosegrades wie Sphalerit von Obernberg am Brenner (A) oder aus Ganglagerstätten im Quarzporphyr oder den Vererzungen der Ganglagerstätten im Quarzporphyr oder den Vererzungen des Grazer Paläozoikums stammen. Bei höheren Temperaturen und in silikatischen Nebengesteinen sind auch die Verteilungsgesetzmäßigkeiten zu hydrothermal neugebildeten Silikaten in Betracht zu ziehen. Im mesothermalen Bereich nimmt die Konzentration an Germanium in Sphaleriten ab, in katathermalen an Gallium. Dies entspricht etwa der Ausscheidung von Quarz, gefolgt von Alumosilikaten.

Sedimentogen gebildete Sphalerite, vor allem in Genden der Tongesteine, sind durch Vormacht an Gallium ausgezeichnet. Es handelt sich dabei um lateralsekretorische Prozesse im geschlossenen System, die Bildungstemperaturen sollten unter 100°C gelegen haben.

Abb. 2 zeigt das Korrelationsdiagramm Ga/Ge für die Zinkblende von Bleiberg. Die einzelnen erzführenden Horizonte zeichnen sich durch geringe, jedoch signifikante Unterschiede aus. Abweichungen mit höheren Galliumgehalten und niedrigeren Ge/Ga-Verhältnissen bedürfen zur Beurteilung noch näherer Untersuchungen.

Korrelation mit anderen Spurenelementen wie Ga/Tl oder Ga/As bestätigt die Unterschiede. Die Charakterisierung des Sphalerites mittels der Multielementanalytik ist ein Weg. Die Ergänzung durch Analyse des Galenites und der Vergleich der Spurenelementverteilung zwischen den beiden Erzmineralen wie As, Sb, Ag und Cu ist eine der weiteren Möglichkeiten.

Die Multielementanalyse einer größeren Probenzahl kann bei der Ermittlung der Elementbeziehungen durch die Lokalanalyse ersetzt werden, wie PIMMINGER (1983, *ibid.*) ausgeführt hat. Diese und andere Beobachtungen lassen zum Schluß kommen, daß viele Spurenelemente wie auch Germanium und Gallium im Sphalerit kristallchemisch als nicht direkt substituierende Bestandteile anzusehen sind.

Die Bilanz zwischen Erzlösungen und Nebengestein gibt darüber Auskunft, ob Elemente lateralsekretorisch

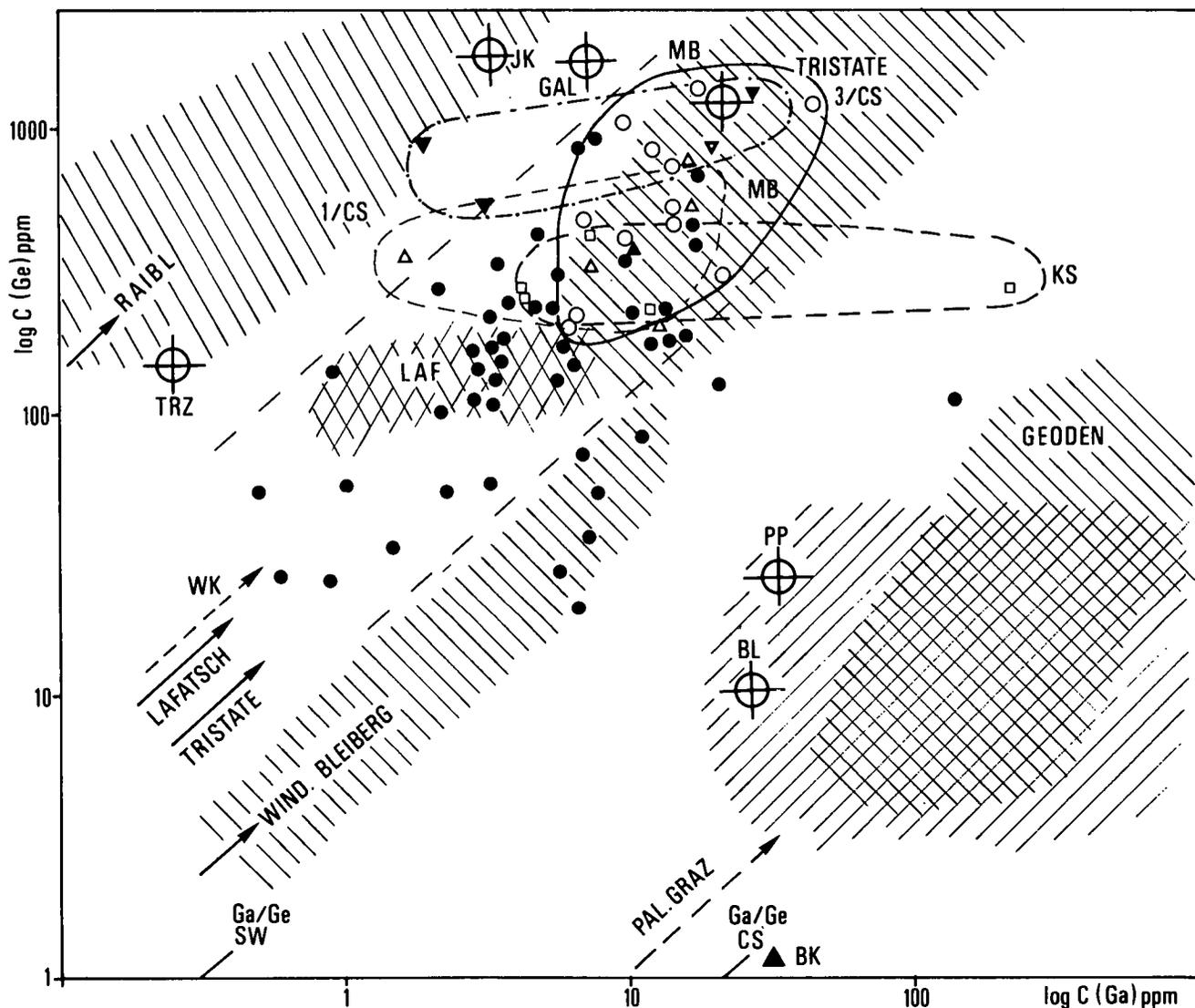


Abb. 1: Ga/Ge-Verhältnisse von Sphaleriten in einigen schichtgebundenen Lagerstätten im Vergleich mit Bleiberg. Bleiberg I (BF Bleiberger Fazies, Erzkalkvererzung); Bleiberg II (MB Maxerbank-Vererzung, 1 C und 3 C, 1. und 3. Carditaschiefervererzung, K Kalkschollenvererzung); BB = Ga-reiche Sphalerite von Bleiberg (vgl. Abb. 2); AA = Aachen-Stollberg; R = Raibl, TRZ = Trezibionka, SAL = Salafossa; SED = Sedmočislenici; GAL = Galena (Tristate, USA); JK = Jauken; WD-BLEIBERG = Windisch-Bleiberg; GP = Grazer Paläozoikum; PP = Pine Point, BLBL = Blue Bell Mine (Canada); T = Tennessee, J = Joplin. Punkt mit Kreuz = Einzelproben; Kreis mit Kreuz = Durchschnittswerte. Die Werte für Sphalerite aus Geoden sind der Arbeit von MEMPEL et al. (1965) entnommen.

mobilisiert werden und welche Elemente beim Vererzungsprozeß tatsächlich zugeführt worden sind. So gibt der Vergleich zwischen dem Eisengehalt in der Vererzung und dem Nebengestein Antwort auf die Frage nach der Zufuhr von Eisen.

Wenn man die internationale Literatur durchsieht (s. a. MERCER, in WOLF [ed.], 1976), dann muß man bedauerlicherweise feststellen, daß über Isotopenverteilungen bessere Informationen vorliegen als über Spurenelementverteilungen in Erzmineralen.

3. Stabile Tochterelemente des radioaktiven Zerfalls

Einen tiefen Einblick in den geochemischen Kreislauf der Metalle vermögen die wenigen Elemente zu geben, deren Isotopenzusammensetzung durch den Zerfall radioaktiver Kernarten beeinflusst wird. Es ist dies vor al-

lem das Blei für die Erzminerale und Strontium für Gangartminerale.

Die Isotopenzusammensetzungen dieser Elemente sind ein Kriterium für lateralsekretorische Prozesse oder Zufuhr bei der Lagerstättenbildung, wenn man Nebengestein und Erzminerale vergleicht. KÖPPEL & SCHROLL (ibid.) zeigen, daß in Bleiberg das Blei für Galenit, der in Geoden des Carditaschiefers gebildet worden ist, aus dem Tongestein selbst abzuleiten ist. Die Bleiisotopenzusammensetzung im Tongestein und Sulfid stimmt miteinander überein. Allerdings stellen in diesem Falle solche Mineralisationen im Vergleich zum Bleiinhalt der Gesamtlagerstätten einen mehr als zu vernachlässigenden Sonderfall dar. Das Erzblei ist zugeführt worden, auch wenn es bisher noch nicht gelungen ist, das Blei einem Gesteinsblei einwandfrei zuzuordnen (vgl. KÖPPEL, 1983 und KÖPPEL & SCHROLL, ibid.). Der unterladische Vulkanismus am Beispiel der sauren hochkaliumhaltigen Kaltwassersporphyre und der basischen Vulkanite vom Dobratsch zeigen keine Be-

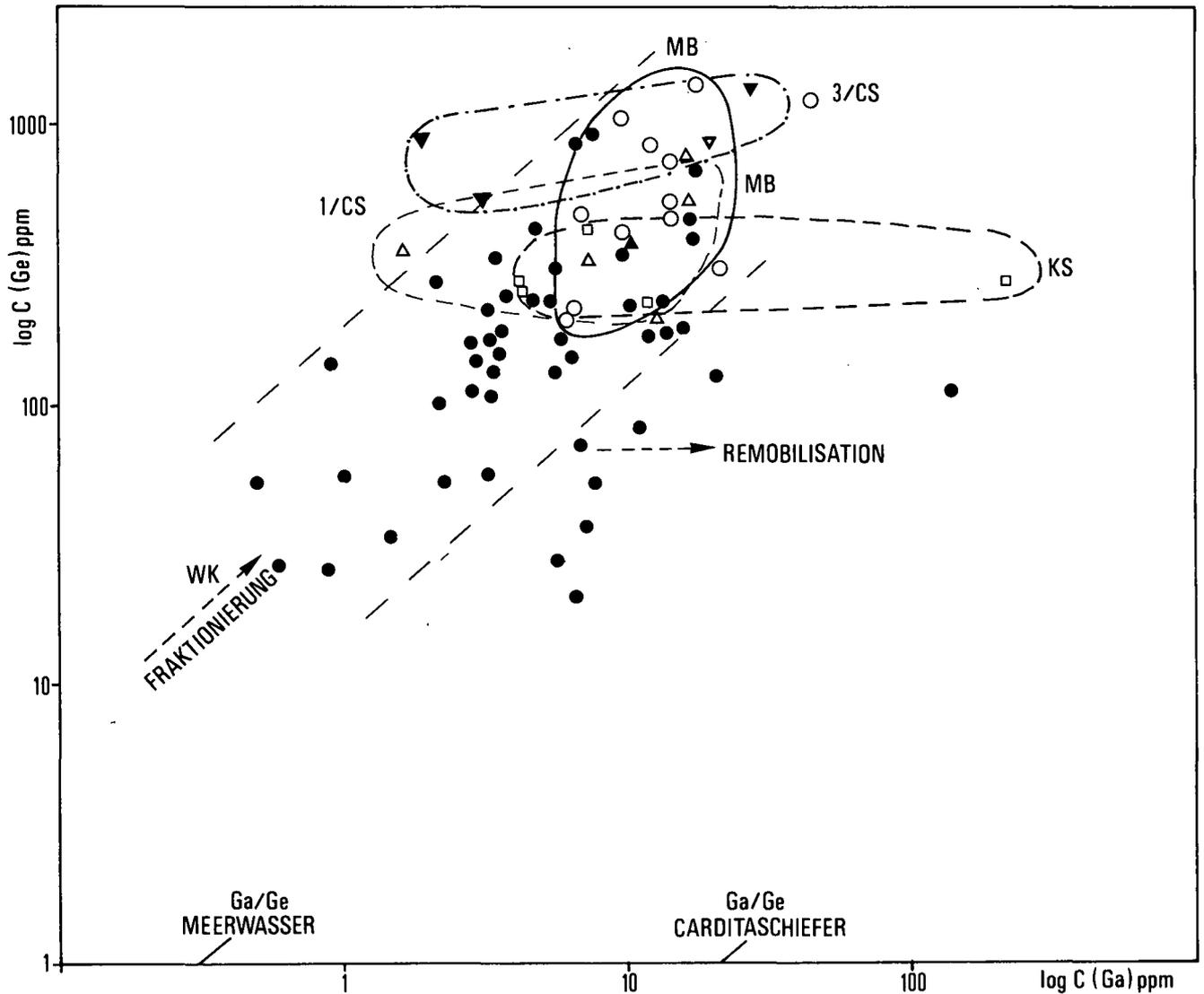


Abb. 2: Ga-Ge-Verhältnisse in Sphaleriten aus Bleiberg.
 MB = Vererzung der Maxer Bank; WK = Vererzung der Wettersteinkalke; 1/CS = Erste Carditavererzung; 3/CS = Dritte Carditavererzung; KS = Kalkschollenvererzung.

ziehungen ebenso wie auch das Blei der permischen Quarzporphyre. Das Blei würde eher mit gewissen Gesteins- und Erzbleien des Altpaläozoikums übereinstimmen. Die Klärung der Herkunft dieses Metalles bedarf allerdings der Kenntnis der Entwicklungsgeschichte des Bleis in jenem Bereich der Kruste, in der die Vererzung auftritt. Die Bleiisotopenzusammensetzung kann auch eine Vorstellung von Laugungsprozessen geben. Bei hydrothermalen Laugungsprozessen kann das radiogene Blei bevorzugt migrationsfähig werden. Die Menge des radiogenen Bleis hängt von den Uran- und Thoriumkonzentrationen und dem Zeitraum zwischen der letzten Gesteins- und Erzbildung und dem folgenden Mobilisationsprozeß ab. In Sandstein und anderen grobklastischen Sedimenten ist das radiogene Blei leichter mobilisierbar als das Feldspatblei. Blei extrem radiogener Zusammensetzung findet man daher auf Kratonen mit klastischen Sedimenten, die auf einem Altkristallin mit etwa 1500 Ma auflagern. Tonsedimente liefern eher ein gewöhnliches Blei, das aus Feldspatblei und dem radiogenen Blei besteht. Auch die Metamorphose fördert die Mineralisation radiogenen Bleis (KÖPPEL & SCHROLL, 1983). Die metamorphen Triasverer-

zungen vom Typ Binnatal (CH) weisen radiogenes Blei auf; auch Obernberg/Brenner (A) läßt einen anormalen Anteil radiogenen Bleis vermuten. Mineralbildungen vulkanischer Exhalationen enthalten radiogenes Blei (EBERHARDT et al., 1955), dagegen ist in vulkanogen-exhalativen, schichtgebundenen Lagerstätten durchwegs gewöhnliches Blei zu finden, das aus den Vulkaniten und Sedimenten stammt. Eine heterogene Verteilung in der Bleiisotopenzusammensetzung deutet auf die Herkunft des Bleis aus zwei oder mehreren Quellen. Die Bildung von homogenen Verteilungsmustern weist auf ausreichende Durchmischungsprozesse, wobei Homogenisation auch im exogenen Zyklus stattgefunden haben kann.

Die Bleiisotopenanalyse gibt auch einen Hinweis auf die geotektonische Herkunft des Bleis, das dem oberen Erdmantel bzw. der ozeanischen Kruste, der unteren durchschnittlichen oder oberen Kontinentalkruste zugeordnet werden kann (DOE & ZARTMANN, 1979). Siehe dazu Abb. 3.

Weniger Erfahrungen liegen zur Zeit mit Strontiumisotopen vor. In einigen Fällen konnte jedoch geprüft werden, ob eine Identität der Isotopenzusammensetzung

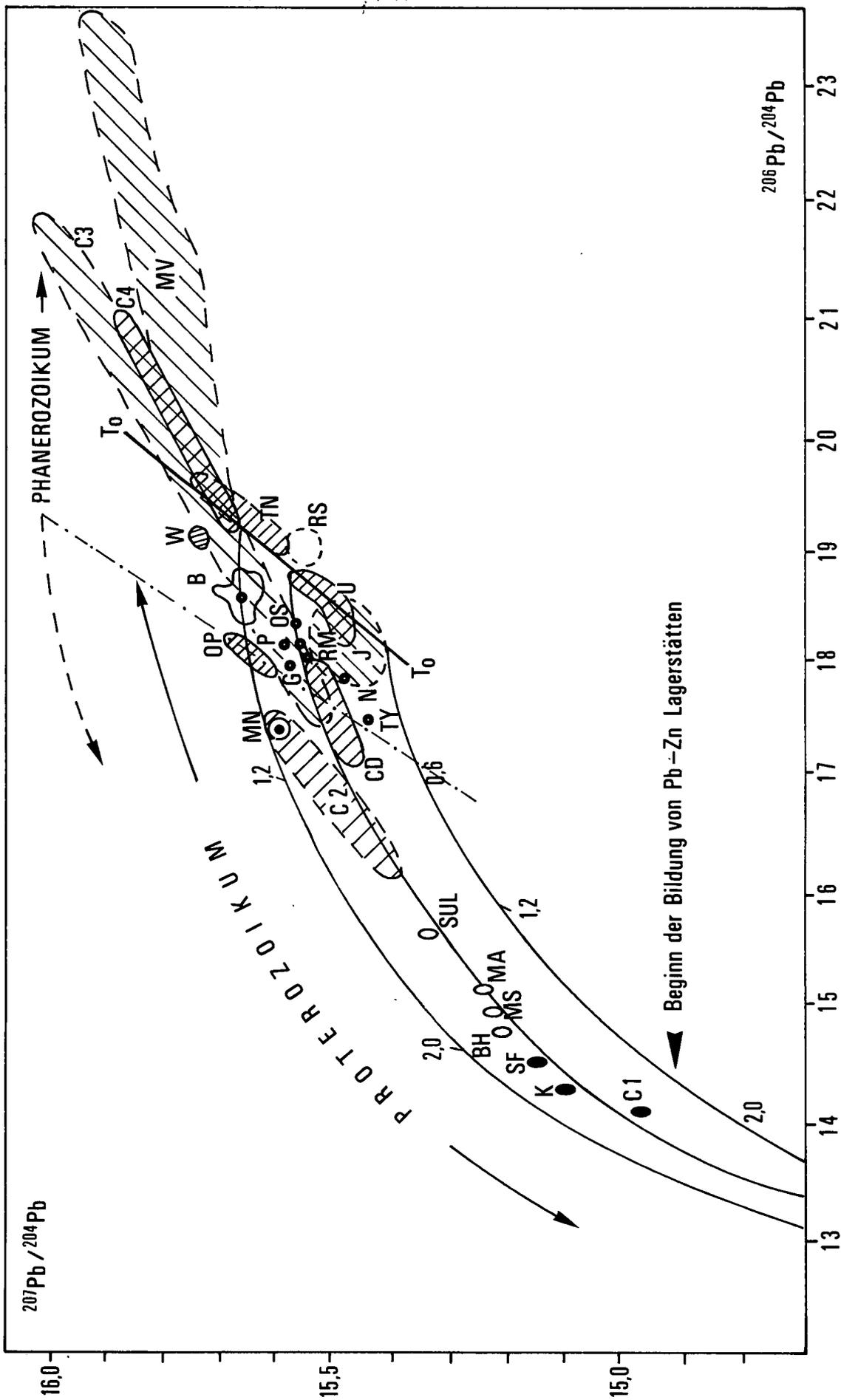


Abb. 3: Entwicklung der Bleisotopenzusammensetzung des Erzbleis von Blei-Zink-Lagerstätten mit Beginn des Proterozoikums. Mit Ende des Proterozoikums beginnt die Isotopenzusammensetzung des Erzbleis mit dem Auftreten von im Bereich der kontinentalen Kruste J- und B-Typen stärker zu streuen. Die Bleie paläozoischer und mesozoischer Vererzungen lassen sich in allen Kontinenten auf ein älteres Blei mit einem Alter von 1550 ± 200 Ma zurückführen, nach dem zweistufigen Bleientwicklungsmodell von STACEY & KRAMERS (1975) unter Verwendung von Daten von DOE & ZARTMAN (1979), BREVART et al. (1981, 1982), GODWIN et al. (1982a, 1982b), KÖPPEL (1983), GREIGH et al. (1971), KISH & FEISS (1982), WEDEPOHL et al. (1978).

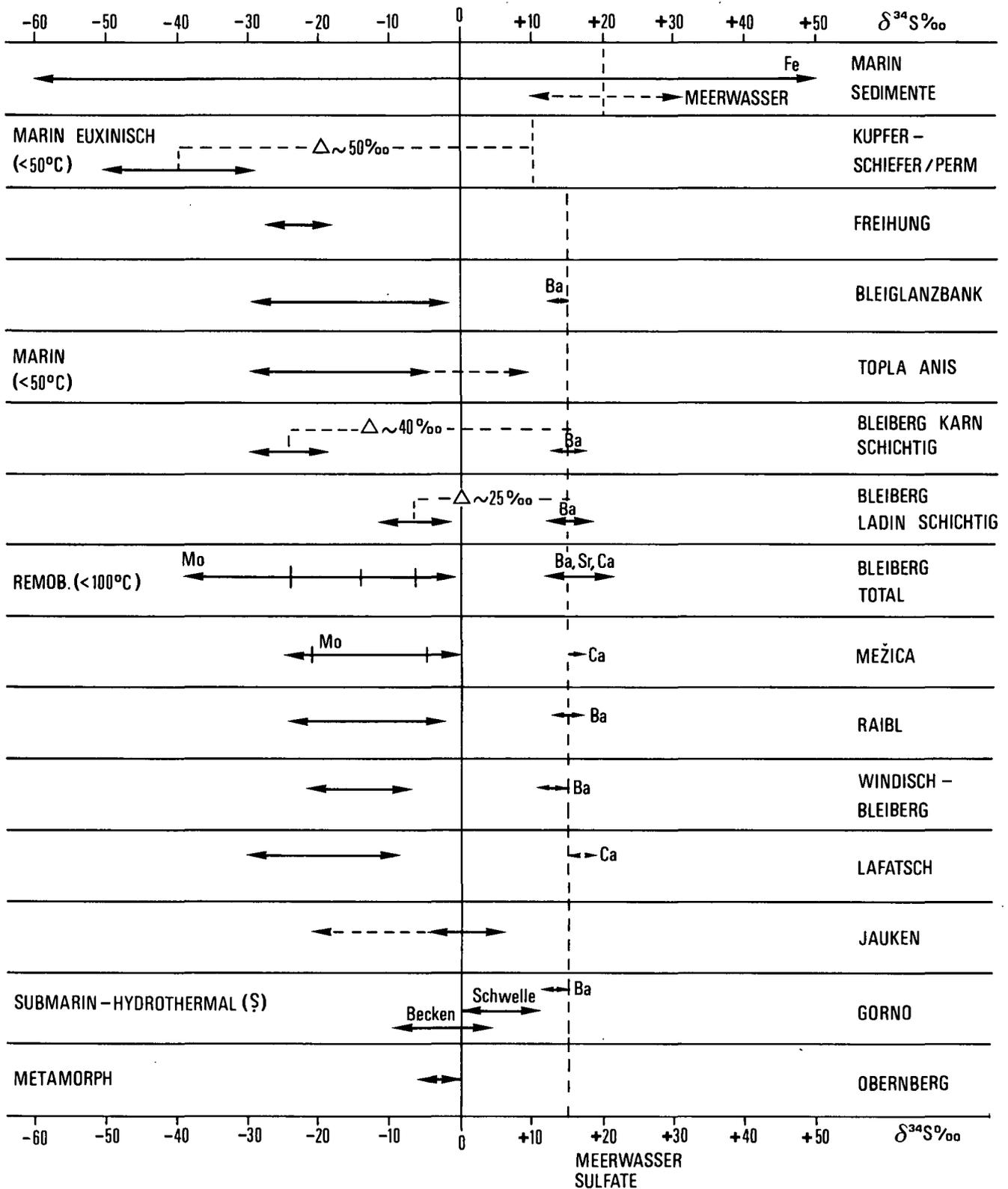


Abb. 5: δ³⁴S-Werte von schichtgebundenen Vererzungen in Sedimenten, die auf biogene Reduktion von Meerwassersulfat zurückzuführen sind. Unter Verwendung von Daten für Kupferschiefer (nach MAROWSKY, 1969), Mechnernich (nach BAYER et al., 1970), Bleiglanzbank nach unveröffentlichtem Datenmaterial nach GEHLEN & NIELSEN, Topla und Mezica nach DROVENIK et al. (1980) und Gorno (nach FRUTH & MAUCHER, 1966).

Bemerkungen: Im Fall der Lagerstätte von Mechnernich handelt es sich um diagenetische Mineralisationen in Sandsteinen. In allen anderen Fällen ist primär ein syngedimentärer Absatz im offenen System, der zur Anreicherung leichten Schwefels führt, gegeben. Gorno stellt sich als Grenzfall, der offen läßt, ob der Unterschied Becken-Schwelle bereits eine submarin-hydrothermale Zufuhr indiziert. Obernberg liegt in einer Triasgesteinsserie, die einer mesozonalen alpidischen Metamorphose ausgesetzt worden ist, die untersuchten Erze wurden hydrothermal gebildet.

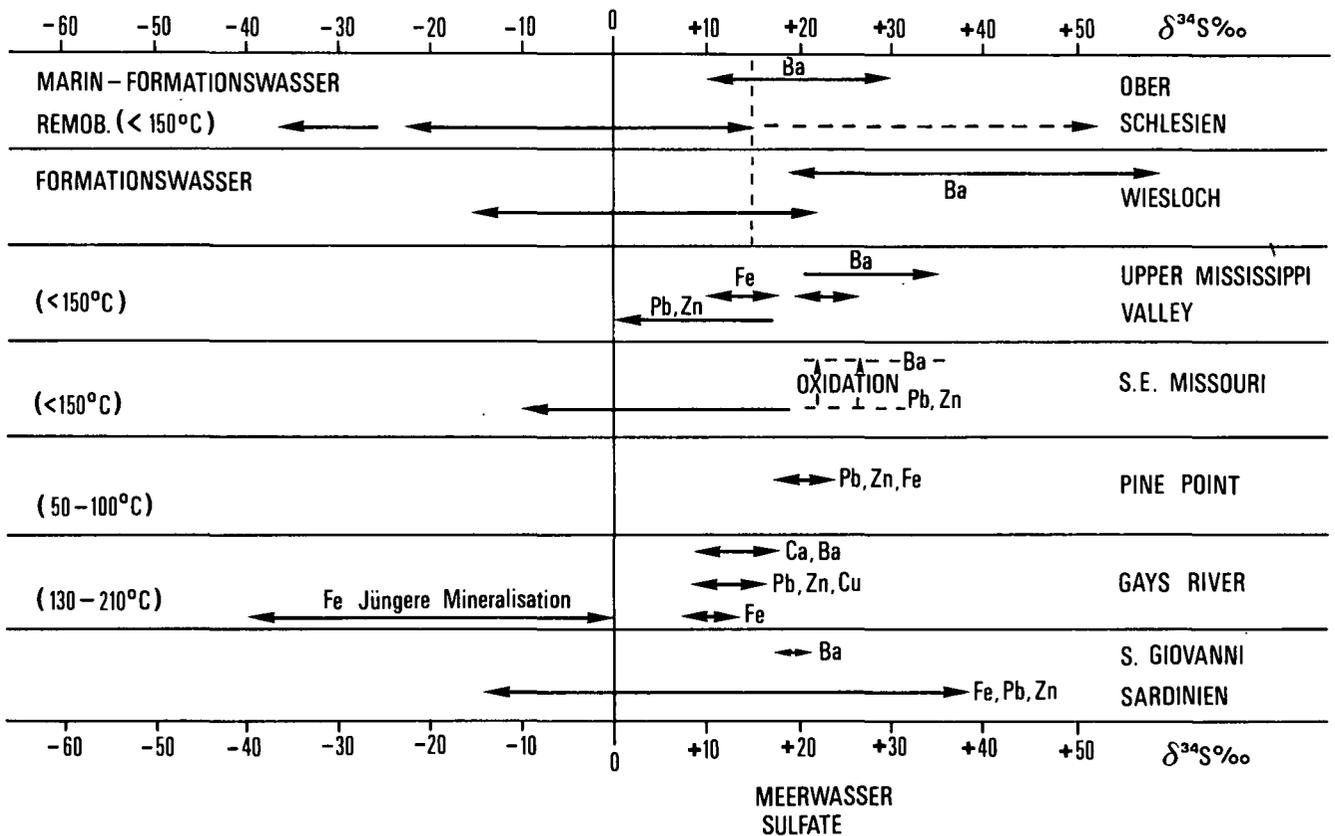


Abb. 6: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus Lagerstätten, die durch Formationswasser beeinflusst oder gebildet worden sind unter Verwendung von Daten für Oberschlesien (nach HARAŃCZYK & LIS, 1973), Wiesloch (nach GEHLEN, 1966), Upper Mississippi Valley (nach MC LHMANS, 1977), SE Missouri (nach BROWN, 1967), Pine Point (nach SASAKI & KROUSE, 1969), Gays River (nach AKANDE & ZENTILLI, 1983) und San Giovanni/Sardinien (nach JENSEN & DESSAU, 1966).

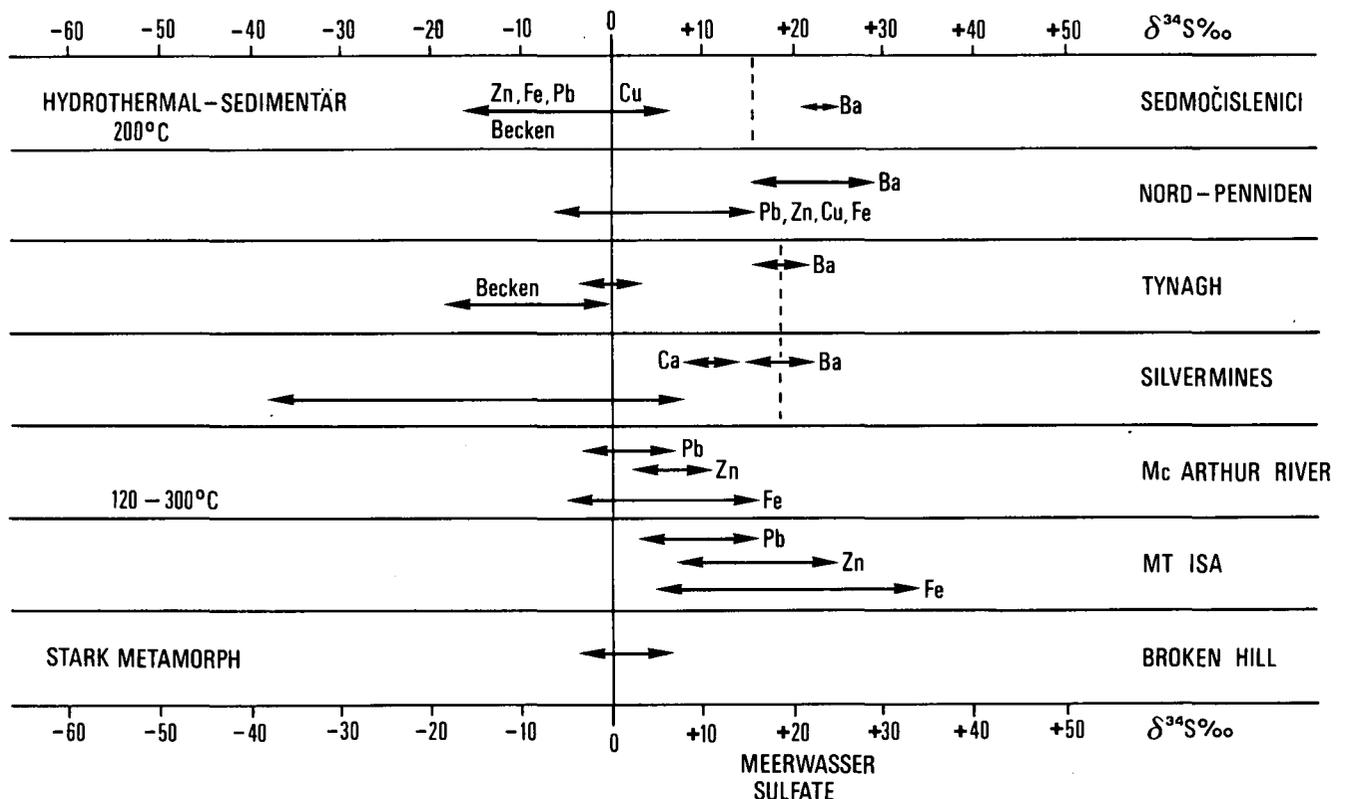


Abb. 7: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus Lagerstätten mit erkannter hydrothormaler Zufuhr und teilweise verbundenen mit biogen beeinflussten syn-sedimentären Erzabsätzen unter Verwendung von Datenmaterial für Nordpenniden (nach DUNHAM, 1983), Tynagh (nach BOAST et al., 1981), Silvermines (nach TAYLOR & ANDREW, 1978), Mc Arthur River (nach LAMBERT, 1976; SMITH & CROXFORD, 1973, 1975), Mt. Isa (nach SOLOMAN & WALSH, 1965) und Broken Hill (nach STANTON & RAFTER, 1966).

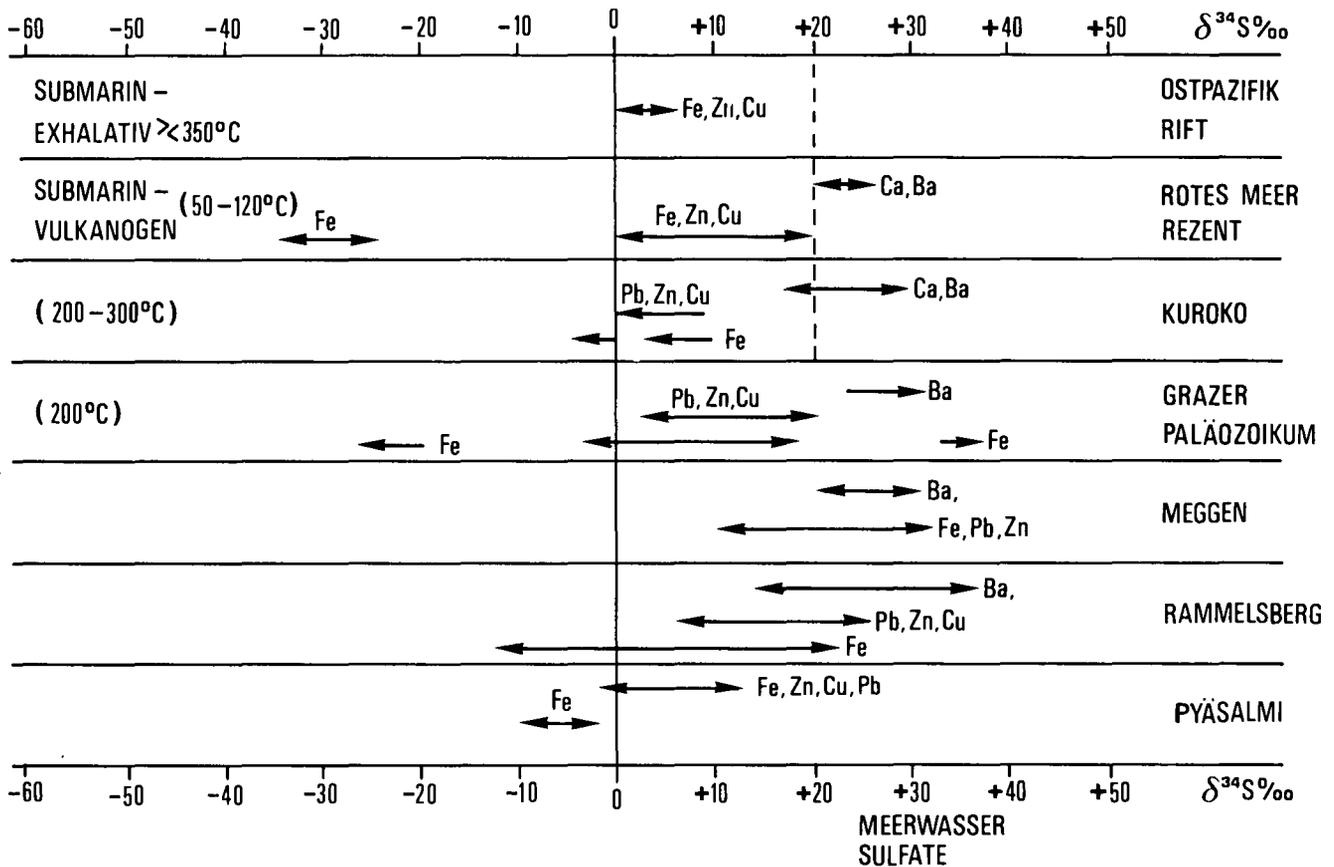


Abb. 8: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus Lagerstätten eindeutig vulkanogen sedimentären Typs unter Verwendung von Daten für Ostpazifik Rift (nach STYRT et al., 1981), Rotes Meer (nach KAPLAN et al., 1980), Kuroko (nach RYE & OHMOTO, 1974), Grazer Paläozoikum (nach PAK et al., 1980), Meggen (nach BUSCHENDORF et al., 1963), Rammelsberg (nach ANGER et al., 1966).

zung zwischen Gangartmineralen und Nebengestein besteht. Im Falle der Lagerstättenprovinz Upper Missouri gelang es, die Zufuhr von Strontium nachzuweisen (CHAUDHURI et al., 1983). Die Isotopenzusammensetzung des marinen Strontiums ändert sich in geologischen Zeiträumen. Es ist daher möglich, Einflüsse kontinentaler Herkunft auf evaporitische Sedimente festzustellen. Die Anwendung K-Ar-Isotopenuntersuchung ist erst in Entwicklung (KRALIK, *ibid.*, 1983).

Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope

Die Isotopenanalyse der Karbonatminerale ermöglicht Aussagen über Herkunft und Mischungsvorgänge beim wässrigen Medium.

Die Analyse von Lösungseinschlüssen ist eine weitere aber aufwendigere Methodik. Allerdings sind Lösungseinschlüsse im tiefhydrothermalen Bildungsbereich in feinkörnigen Mineralisationen kaum zu erwarten. Aus dem Hydroxylwasser hydrothermal gebildeter Silikatminerale lassen sich mit Hilfe der Isotopenanalyse gleichfalls Indikationen über das wässrige Medium erhalten. In den an Karbonatgesteine gebundenen Vererzungen ist eine solche Anwendungsmöglichkeit eher fraglich. Hinweise über die Mitwirkung von Meerwasser bekommt man auch auf chemischem Wege, z. B. wenn man die Strontiumverteilung zwischen Nebengestein und Gangart (CARDICH-LOARTE, 1972) oder durch Nachweis des für das Meerwasser charakteristischen Cer-Defizites in der Seltene Erden-Gruppe Gangartmineralisationen, etwa Flußspat untersucht (u. a. MÖLLER et al., 1976).

Als geeignete Isotopenmethode bietet sich die Analyse der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen in Karbona-

ten oder der Sauerstoffisotopen gemeinsam mit den Schwefelisotopen in Sulfaten an. In Abb. 4 ist ein Variationsdiagramm $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ von Karbonaten, im wesentlichen Kalziten, wiedergegeben, die als Gangartminerale in schichtgebundenen Blei-Zink-Vererzungen gebildet worden sind.

Frühdiaogenetische Karbonate entsprechen oft noch weitgehend den karbonatischen Ausgangsgesteinen. Bei den diagenetischen Prozessen ist eine Tendenz zum leichteren Sauerstoff festzustellen. Mineralisationen, bei denen meteorisches Wasser zugemischt wird, tendieren zum leichteren Kohlenstoff. Ausscheidungen aus Verwitterungslösungen, im Besonderen in der Oxidationszone, sind durch ein definiertes Feld im Bereich des leichten Kohlenstoffs gekennzeichnet. Formationswässer, die reich an organischen Substanzen sind, reichern schweren Kohlenstoff an. Sedimentogene Karbonate aus Geoden zeigen eine große Streuung des leichten Kohlenstoffs, während der Sauerstoff in seiner Isotopenzusammensetzung kaum eine Veränderung aufweist.

Schwefelisotope

Die Bestimmung der Schwefelisotopenzusammensetzung ist nicht nur für die Frage des Schwefels von Interesse, sondern trägt auch zur Aussage über das wässrige Medium bei. Es ist grundsätzlich erforderlich, die Schwefelisotopen der Sulfate gemeinsam mit denen der Sulfidminerale zu betrachten. Die Interpretation ist nicht immer so einfach, wie man ursprünglich geglaubt hat, vor allem dann, wenn Sulfate nicht vorhanden sind. Die Frage nach der bimodalen Schwefelisotopenverteilung in Sulfiden, die ein Antwort auf die Herkunft des

Tabelle 2: Geochemische Klassifikation schichtgebundener Blei-Zink-Vererzungen (ein erster Versuch, Haupttypen zu erfassen).

Chemismus	$^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$	^{34}S	Pb-Isotope	Genese
<u>I. Laugung und Absatz über 250° C</u>				
Fe>Zn>Pb>Cu<Ag ± Mn Hg, In, Sn .. As, Sb, Bi .. Se	$^{13}\text{C}<0$	Sulfide ^{34}S um 0 (mit positiver Tendenz) Meerwassersulfat Gleichgewichte	N-Typ, Phanerozoikum auch J-Typ	vulkanogen- sedimentär
Zn/Pb 2 oder >2 ZnS: Fe-reich				
<u>II. Laugung und Absatz über 250° C, verbunden mit sedimentärem Absatz</u>				
Fe>Zn>Pb>Cu>Ag	$^{13}\text{C}<0$	Sulfide ^{34}S um 0 (mit positiver Tendenz)	N-Typ	geothermal, Zufuhrkanal
ZnS: Fe-reich	^{18}O abhängig vom Zufuhrkanal	bis negative Werte Meerwassersulfat Gleichgewichte nahe Zufuhrkanal		
<u>III. Laugung und Absatz 250° bis 100° C</u>				
Fe<Zn+Pb arm an Ag, Cu ...				
Zn>Pb Tongesteine	$^{13}\text{C}>0$	Sulfide vorwiegend positiv geringe Streuung	N-Typ	geothermal- diagenetisch (Formations- wässer)
ZnS spurearm				
Pb>Zn Sandstein	$^{13}\text{C}<0$	Sulfide vorwiegend negativ Sulfate positiv streuend Sulfidgleichgewichte möglich	J-Typ	
ZnS: Ge>Ga				
Zn>Pb Karbonatgesteine	$^{13}\text{C}<0$	Sulfide und Sulfate stark streuend (Sulfide z.T. positiv)	N-Typ	
ZnS: As, Ge, Tl				
<u>IV. Laugung z.T. unbekannt (auch Verwitterung), Absatz unter 100° C</u>				
Zn>Pb, selten Pb>Zn meist stark verarmt an Ag, Cu	^{13}C konstant (meist positiv)	Sulfide meist negativ Meerwassersulfat keine Gleichgewichte	N- u. B-Typ	sedimentärer Absatz und Diagenese
ZnS: As, Ge, Tl				

Schwefels aus einer exhalativen Quelle und dem Meerwasser geben soll, ist ein Problem, dessen Komplexität man nicht übersehen darf. Als Kriterium für einen Anteil an vulkanogenem Schwefel ist das S/Se-Verhältnis vorgeschlagen worden. Magmatogener Schwefel ist reicher an Se (S/Se \approx 5000). Höhere Gehalte an weiteren Elementen, die für magmatogen-exhalative Prozesse charakteristisch sind, wie B, Bi, Te, As, Sb, Hg, könnten einen weiteren Hinweis geben.

Die temporäre Varianz des Meerwassersulfatschwefels erweist sich nach der bisherigen Erfahrung als ein relativ zuverlässiger Hinweis auf die Mitwirkung von Meerwasser (SCHROLL & PAK, 1980). Aus der Zusammenstellung in Abb. 5–8 ist zu ersehen, daß alle Übergänge von sedimentären, bakteriogen beeinflussten marinen Erzsedimenten bis zu eindeutig aus heißen metallführenden Solwässern ausgeschiedenen Erzmineralisationen ohne oder mit Zufuhr von magmatogenem Schwefel bestehen. Es erweist sich, daß $\delta^{34}\text{S}$ -Werte um Null ohne Heranziehung weiterer Kriterien keinen Beweis für eine sichere Ableitung von magmatogenem Schwefel darstellen (Abb. 5). Der Einfluß bakteriogener Prozesse auf die Schwefelisotopenfraktionierung ist temperaturmäßig begrenzt. Die Angaben schwanken von 50°C bis 150°C, abiogen kann Sulfat bei Temperaturen von 80°C und anorganisch bei 200°C bis 250°C zu Sulfid reduziert werden (OHMOTO, H. & RYE, 1979). Es ist daher notwendig, durch eine ausreichende Anzahl von Proben von Sulfat- und Sulfidmineralen zu prüfen, ob zwischen koexistenten Mineralen temperaturbedingte Gleichgewichte bestehen. Erfahrungsgemäß stellen sich Gleichgewichte zwischen Sulfaten und Sulfiden unter 250°C nicht ein. Gleichgewichte bei koexistierenden Sulfiden können schon in etwas tieferen Temperaturbereichen auftreten. Die Schwefelisotopenverteilung ist vom System abhängig. Bakteriogene Prozesse, die kinetischer Art sind, entbehren Gleichgewichtseinstellungen.

4. Schlußfolgerungen

Die Daten der Verteilung chemischer Elemente und Isotopen stellen in genetischer Hinsicht ein vernetztes System dar, das die Natur versteinert hat, soweit es nicht durch sekundäre Prozesse der Verwitterung gestört worden ist. Ihre Bestimmung schränkt die Zahl der möglichen Modellvorstellungen über die Genese von Erzgesteinen ein. In vielen Fällen konnte auch nach dem gegenwärtigen Datenstand ein entscheidender Beitrag zur Klärung der Erzgenese gegeben werden. Es ist selbstverständlich, daß dies nicht ohne Übereinstimmung mit anderen geologischen und mineralogischen Fakten geschehen darf.

Eine geochemische Klassifikation auf der Basis chemischen und isotopischen Datenmaterials ist grundsätzlich möglich, wie dies in einem ersten Entwurf für Blei-Zink-Vererzungen in Sedimenten gezeigt werden soll (Tab. 2).

Literatur

- ANGER, G., NIELSEN, H., PUCHELT, H. & RICKE, W.: Sulfur isotope in the Rammelsberg ore deposit (Germany). – *Econ. Geol.*, **61**, 511–536, Lancaster 1966.
- AKANDE, S. O. & ZENTILLI, M.: Genesis of the lead-zinc mineralisation at Gays River, nova Scotia, Canada. In: KISVARSA-
- NYI, G. et al. (eds.): Intern. Conf. Mississippi, Valley Type Lead-Zinc Deposits, Univ. Missouri Rolla. – 548–557, Rolla Miss. 1983.
- BAYER, H., NIELSEN, H. & SCHACHNER, D.: Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden aus Lagersätten der Nordeifel im Raum Aachen – Stölberg und Maubach – Mechernich. – *N. Jb. Miner. Abh.*, **113/3**, 251–273, Stuttgart 1970.
- BOAST, A. M., COLEMAN, M. L. & HALLS, Ch.: Textural and stable isotopic evidence for the genesis of Tynagh Base metal deposit, Ireland. – *Econ. Geol.*, **76**, 27–55, Lancaster 1981.
- BREVART, O., DUPRE, B. & ALLÈGRE, C. J.: Metallogenesis at spreading centers: Lead isotope systematics for sulfides, manganese-rich crusts, basalts, and sediments from the Cyamex and Alvin areas (Pacific Rise). – *Econ. Geol.*, **76**, 1205–1209, Lancaster 1981.
- BREVART, O., DUPRE, B. & ALLÈGRE, C. J.: Metallogenic provinces and the remobilization process studied by lead isotopes: Lead-zinc ore deposit from the Southern Massif Central, France. – *Econ. Geol.*, **77**, 564–576, Lancaster 1982.
- BROWN, J. S.: Isotopic zoning of lead and sulfur in S. E. Missouri. In: BROWN, J. S. (ed.): Genesis of Stratiform Lead-Zinc-Baryte-Fluorite Deposits. – *Econ. Geol. Monograph*, **3**, 410–426, Lancaster 1967.
- BUSCHENDORF, F., NIELSEN, H., PUCHELT, H. & RICKE, W.: Isotopen-Untersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen/Lenne (Deutschland) und verschiedenen Devon-Evaporiten. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 501–523, Oxford 1963.
- CARDICH-LOARTE, L. A.: Beitrag zur Geochemie des Strontiums in der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg – Kreuth. – *Diss. Univ. Wien*, 1–238, Wien 1971.
- CHAUDURI, D., CLAUER, N. & RAMAKRISHNAN, S.: Strontium isotopic composition of gangue carbonate minerals in the lead zinc sulfide deposits of Bushy Creek Mine, Viburnum Trend, Southeast Missouri. In: KISVARSAANYI, G. et al., (eds.): Internat. Conf. Mississippi Valley type lead zinc deposits, Univ. Missouri Rolla, 131–139, Rolla Miss. 1983.
- CORNIDES, I. & KISS, J.: Correlation of the oxygen and carbon isotope ratio of calcite samples from a hydrothermal vein. – *Geochem. J. (Japan)*, **10**, 181–184, Tokyo 1976.
- DOE, B. R., & ZARTMAN, R. E.: Plumbotectonics. The Phanerozoic. In: BARNES, H. D. (ed.): geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. – 522–570, New York (John Wiley and sons) 1979.
- DROVENIK, M., STRUČL, J. & PEZDIČ, J.: Sulfur-isotope composition in the lead-zinc ore deposits of the Northern Karawanke. – *Min. Met. Quart.* 2–3, 178–197, Ljubljana 1980.
- DUNHAM, K.: Ore genesis in the English Pennines: a fluoritic subtype. In: KISVARSAANYI, G. et al. (eds.): Internat. Conf. Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits. Univ. Missouri Rolla. – 86–112, Rolla Miss. 1983.
- EBERHART, P., GEISS, J. & HOUTERMANS, F. G.: Isotopenverhältnisse von „gewöhnlichem Blei“ und ihre Deutung. – *Ztschr. f. Physik*, **141**, 91–102, Würzburg 1955.
- FRITZ, P.: Oxygen and carbon isotopes in ore deposits in sedimentary rocks. In: WOLF, K. H. (ed.): Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits. – Vol. 2, 191–217, Amsterdam (Elsevier) 1976.
- FRUTH, I. & MAUCHER, A.: Spurenelemente und Schwefel-Isotope in Zinkblenden der Blei-Zink-Lagerstätten Gorno. – *Mineral. Depos.*, **1**, 238–250, Berlin 1966.
- GEHLEN, VON K.: Schwefel-Isotope und Genesis von Erzlagernstätten *Geol. Rdsch.*, **55**, 178–197, Stuttgart 1966.
- GODWIN, C. I. & SINCLAIR, A. J.: Average lead growth curves for shale-hosted zinc-lead deposits, Canadian Cordilleres. – *Econ. Geol.*, **77**, 675–690, Lancaster 1982a.
- GODWIN, C. I., SINCLAIR, A. J. & RYAN, B. D.: Lead isotope models for the genesis of carbonate-hosted Zn-Pb, shale-hosted Ba-Zn-Pb and silver-rich deposits in Northern Canadian Cordilleres. – *Econ. Geol.*, **77**, 82–94, Lancaster 1982b.
- GREIGH, J. A., BAASGARD, H., CUMMING, G. L., FOLINSBEE, R. E., KRONSE, H. R., OHMOTO, H., SASAKI, A. & SMEJKAL, V.: Lead and sulphur isotopes of Irish base metal mines in car-

- boniferous carbonate host rock. In: Proc. IMA-JAGOD Joint Symp., Vol. 1970. – Soc. Min. Geol. Japan Spec. Issue 2, 84–92, Tokyo 1971.
- HALL, W. E. & FRIEDMAN, I.: Oxygen and carbon isotopic composition of ore and host rock of selected Mississippi Valley deposits. – US Geol. Surv. Prof. Paper, 650-C, 140–148, Washington 1969.
- HARAŃCZYK, C. & LIS, J.: Sulfur isotopes, isomorphism, and the origin of sulphates from Meso- and Paleozoic rocks of the Silesian – Cracow region. – *Prz. Geol.*, 5, 259–262, Warszawa 1973.
- HUDSON, J. D.: Stable isotopes and limestone lithification. – *Q. J. Geol. Soc. London*, 133, 637–660, London 1977.
- JENSEN, M. L. & DESSAU, G.: Ore deposits of southwest Sardinia and their sulfur isotopes. – *Econ. Geol.*, 61, 917–932, Lancaster 1966.
- KAPLAN, J. R., SWEENEY, R. F. & NISSENBAUM, A.: Sulfur isotope studies on the Red Sea geothermal brines and sediments. In: DEGENS, E. T. (ed.): *Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*. – 474–498, New York (Springer) 1980.
- KAPPEL, F. & SCHROLL, E.: Ablauf und Bildungstemperatur der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg – Kreuth. – *Carinthia II*, 172/92, 49–62, Klagenfurt 1982.
- KISH, St. A. & FEISS, P. G.: Application of lead isotope studies to massive sulfide and vein deposits of Carolina Slate Belt. – *Econ. Geol.* 77, 352–363, Lancaster 1982.
- KÖPPEL, V.: Summary of lead isotope data from ore deposits of the Eastern Alps: Some metallogenic and geotectonic implications. In: SCHNEIDER, H. J. (ed.): *Mineral Deposits of the Alps*. – *Proceed. 4th ISMIDA*, 162–168, Berlin (Springer) 1983.
- KÖPPEL, V. & SCHROLL, E.: Bleiisotopenzusammensetzung von Bleierzten aus dem Mesozoikum der Ostalpen. – 3rd ISMIDA, Leoben, *Verh. Geol. B.-A.*, 3, 403–409, Wien 1977.
- KÖPPEL, V. & SCHROLL, E.: Bleiisotope und Remobilisation von Erzlagernstätten. In: PETRASCHECK, W. E. (ed.): *Ore mobilisation in the Alps and in SE-Europe*. – *Österr. Akad. Wiss., Schriftenreihe Erdwiss. Kommission*, 6, 39–52, Wien 1983.
- KRALIK, M.: Anwendungsmöglichkeiten von K-Ar- und Rb-Sr-Isotopenuntersuchungen an Sedimenten, Erz- und Erdöllagerstätten. – *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, 76, 175–190, Wien 1983.
- LAMBERT, I. B.: The Mc Arthur zinc-lead-silver deposit: features and metallogenesis and comparison with some other stratiform ores. In: WOLF, K. H. (ed.): *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits*. – Vol. 6, 535–585, Amsterdam (Elsevier) 1976.
- MAROWSKY, G.: Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopen Untersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. – *Beitr. Miner. Petr.*, 22, 290–334, Heidelberg 1969.
- MC LIMANS, R. K.: Geologic fluid, inclusions, and stable isotope studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwest Wisconsin. – Unpub. Ph. D. Thesis, the Pennsylvania State University, 1977.
- MERCER, W.: Minor elements in metal deposits in sedimentary rocks – a review of the recent literature. In: WOLF, K. H. (ed.): *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits*. – 12, 1–28, Amsterdam (Elsevier) 1976.
- MEMPEL, G., FESSER, H. & GUNDLACH, H.: Untersuchungen an Zinkblenden und Bleiglanz aus Geoden Nordwestdeutschlands. – *Erzmetall*, 18, 285–292, Stuttgart 1965.
- MÖLLER, P., PAREKH, P. P. & SCHNEIDER, H. J.: The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis. – *Mineral. Dep.*, 11, 111–116, Berlin 1976.
- MÖLLER, P., DULSKI, P., SCHLKEY, F., LUCK, J. & SZAKJI, W.: A new way of interpreting trace element concentrations with respect to modes of mineral formation. – *J. Geochem. Expl.*, 15, 271–284, Amsterdam 1980.
- MÖLLER, P., DULSKI, P. & SCHNEIDER, H. J.: Interpretation of Ga and Ge content in sphalerites from the Triassic Pb-Zn deposits of the Alps. In: SCHNEIDER, H. J. (ed.): *Mineral Deposits of the Alps*. – *Proc. 4th ISMIDA* 1981, 313–222, Berlin (Springer) 1983.
- OHMOTO, H. & RYE, R. O.: Isotopes of sulfur and carbon. In: BARNES, N. L. (ed.): *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. – New York (John Wiley) 1979.
- PAK, E., SCHROLL, E. & WEBER, L.: Schwefelisotopenzusammensetzung der Pb-Zn-Vererzung des Grazer Paläozoikums (Ostalpen). – *Mineral. Dep.*, 64, 718–730, Berlin 1980.
- PAWLOWSKA, J. & WEDOW, H.: Strata-bound zinc-lead deposits of the Upper Silesian Region, Poland – a review of some recent research. In: RIDGE, J. D. (ed.): *Proc. 15th IAGOD Symp.* – Vol. I, 467–486, Stuttgart 1980.
- PEARCE, J. A. & CANN, J. R.: Tectonic setting of basic rocks determined using immobile elements. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27, 211–218, Amsterdam 1973.
- PIMMINGER, M.: In-situ-Spuren- und Isotopenanalysen mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). – *Diss. Techn. Univ. Wien*, 137 S., Wien 1983.
- RYE, R. O. & OHMOTO, H.: Sulfur and carbon isotopes in ore genesis. A review. – *Econ. Geol.*, 69, 826–842, Lancaster 1974.
- RYE, D. M. & WILLIAMS, N.: Studies of base metal sulfide deposits at Mc Arthur River, Northern Territory, Australia: III, The stable isotope geochemistry of H. Y. C., Ridge and Cooley deposits. – *Econ. Geol.*, 76, 1–26, Lancaster 1981.
- SASAKI, A. & KROUSE, H. R.: Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc mineralisation. – *Econ. Geol.*, 64, 718–730, 1969.
- SCHROLL, E.: *Analytische Geochemie*, Bd. 2. – 377 S., Stuttgart (Enke) 1976.
- SCHROLL, E.: Progress in the knowledge of indicator elements. In: AHRENS, L. H. (ed.): *Origin and Distribution of the Elements*. – 213–216, Oxford – New York (Pergamon Press) 1979.
- SCHROLL, E.: The geochemical indicator parameter of sediment hosted lead-zinc mineralizations. In: WAUSCHKUN, A. et al. (eds.): *Syngeneses and Epigenesis of Ore Deposits*. – 212–220, Berlin (Springer Verlag) 1984b.
- SCHROLL, E. & PAK, E.: Schwefelisotopenzusammensetzung von Baryten aus den Ost- und Südalpen. – *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*, 27, 79–91, Wien 1980.
- SCHROLL, E., SCHULZ, O. & PAK, E.: Sulfur isotope distribution in the Pb-Zn-deposit Bleiberg (Carinthia, Austria). – *Miner. Dep.*, 18, 17–25, Berlin 1983.
- SMITH, J. W. & CROXFORD, N. J. W.: Sulfur isotope ratios in the Mc Arthur River lead-zinc-silver deposit. – *Nature Phys. Sci.*, 245, 10–12, London 1973.
- SMITH, J. W. & CROXFORD, N. J. W.: An isotopic investigation of the environment of deposits of the Mc Arthur mineralization. – *Miner. Dep.* 10, 269–276, Berlin 1975.
- SOLOMAN, M. & WALSH, J. L.: The formation of massive sulfide deposits on the sea floor. – *Econ. Geol.*, 74, 797–813, Lancaster 1965.
- STACEY, J. S. & KRAMERS, J. D.: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. – *Earth Plan. Sci. Lett.*, 26, 207–221, Amsterdam 1975.
- STANTON, J. S., RAFTER, T. A.: The isotopic constitution on sulphur in some stratiform lead-zinc ores. – *Miner. Dep.*, 1, 16–29, Berlin 1966.
- STYRT, M. M., BRACKMANN, A. J., HOLLAND, H. D., CLARK, B. C., PAISUTHA-ARNOLD, V., ELDRIDGE, C. S. & OHMOTO, H.: The mineralogy and the isotopic composition in hydrothermal sulfide/sulfat deposits on the East Pacific Rise, 21° N latitude. – *Earth Plan. Sci. Lett.*, 53, 382–390, Amsterdam 1981.
- TAYLOR, S. & ANDREW, C. J.: Silvermines orebodies, Country Tipperary, Ireland. – *Trans. Inst. Mining Metal*, 87, B 111–B 124, London 1978.
- WEDEPOHL, K. H., DELEVAUX, M. H. & DOE, B. R.: The potential source of lead in the Permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected Paleozoic Mineral deposits in the Federal Republic of Germany. – *Contr. Mineral. Petr.*, 65, 273–281, Heidelberg 1978.

Manuskript bei der Schriftleitung eingelangt am 15. August 1984.