

Zur Geochemie des Fluors in alpinen Pb-Zn-Lagerstätten

Von ULRICH F. HEIN*)

Mit 5 Abbildungen

Österreichische Karte 1 : 50.000
Blätter 200, 201

Kärnten
Alpine Pb-Zn-Lagerstätte
Geochemie
Fluor

Zusammenfassung

Zur Klärung des geochemischen Verhaltens des Fluors in alpinen Pb-Zn-Lagerstätten wurden Nebengestein und Fluoritvorkommen dieses Typs untersucht. Am Beispiel der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth werden zusammenfassend die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt sowie mögliche praktische Anwendungen diskutiert.

Summary

To elucidate the geochemical behaviour of fluorine in Alpine Pb-Zn deposits, both host rocks and fluorite occurrences of this type were investigated. The ore deposit of Bleiberg-Kreuth is quoted as an example to comprise the most important results and to discuss their possible practical application.

1. Einleitung

Die hier referierten Untersuchungen erfolgten im Rahmen der international koordinierten Aktivitäten der „Arbeitsgemeinschaft (ARGE) Trias“ eingebunden in das IGCP-Projekt Nr. 73/1/6 („Correlation of diagnostic features in ore occurrences of base metals in dolomites and limestones“). Die Grundlagen dazu bildeten neben einer Reihe der von der „Berliner Seite“ aus betriebenen petrographisch und geochemisch orientierten Arbeiten erste Studien zur Geochemie des charakteristischen Nebenelements Fluor an ausgewählten Beispielen triassischer Pb-Zn-Lagerstätten insbesondere der Nördlichen Kalkalpen sowie der Gailtaler Alpen (ZIMMER, 1976; BRIGO et al., 1977; SCHNEIDER et al., 1977; GROTHJOHANN, 1978). Daneben erfolgten gleichzeitig innerhalb eines Gemeinschaftsprojektes grundlegende Untersuchungen zur Fraktionierung von Selten-Erden-Elementen (SEE) in Ca-Mineralen u. a. an Beispielen dieses Lagerstättentyps (JACOB, 1974; SCHNEIDER et al., 1975; MÖLLER et al., 1976; SCHNEIDER et al., 1977; HEIN, 1981; HEIN & SCHNEIDER, 1983).

Zur Klärung des geochemischen Verhaltens des Fluors wurden daher unabhängig voneinander

- nach Möglichkeit Säulenprofile des unvererzten Nebengesteins und
- Fluoritvorkommen innerhalb der Vererzungen im Bereich der Lagerstättenreviere Mežica, Bleiberg-Kreuth, Raibl und Gorno

beprobt.

Methodik und Ergebnisse werden im folgenden zusammenfassend am Beispiel der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth dargestellt.

2. Probenahme

Innerhalb der Grubengebäude der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth erfaßten drei Profile den Oberen Wettersteinkalk in „Bleiberger-Fazies“ (HOLLER, 1936) zwischen den Gruben Antoni im W und Stefanie im E (Abb. 1). In Anlehnung an BECHSTÄDT (1975) wurden dabei vier Karbonatgesteinstypen unterschieden (Abb. 2). Ein weiteres Profil umfaßte die Abfolge vom 3. Raibler (Cardita) Schiefer abwärts durch die gesamten Raibler Schichten bis in den Oberen Wettersteinkalk in den nördlichsten Aufschlüssen des Rubland Stollens (ČERNÝ, 1982). Fluorit wurde nach Möglichkeit und soweit bekannt in sämtlichen Grubenteilen der Lagerstätte beprobt (Abb. 1), um einen möglichst dichten, räumlichen Probenraster zu erzielen. Dazu kamen ergänzende, „ungeplante“ Fluoritproben im Verlauf der Analyse der Nebengesteinsproben.

3. Analytik und Auswertung

Das analysenrein gemahlene, z. T. selektiv aufbereitete Probenmaterial wurde mittels

- Atomabsorptions-Spektralanalyse auf Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu und Cr,
- Gravimetrie auf den säureunlöslichen Rückstand,
- Ionen-sensitiver Elektrode auf F und
- Neutronenaktivierungs-Spektralanalyse (NAS) insbesondere auf Selten-Erden-Elemente (SEE) analysiert.

*) Anschrift des Verfassers: Dipl.-Min. ULRICH F. HEIN, Institut für Angewandte Geologie der FU Berlin, Wichernstraße 16, D-1000 Berlin 33.

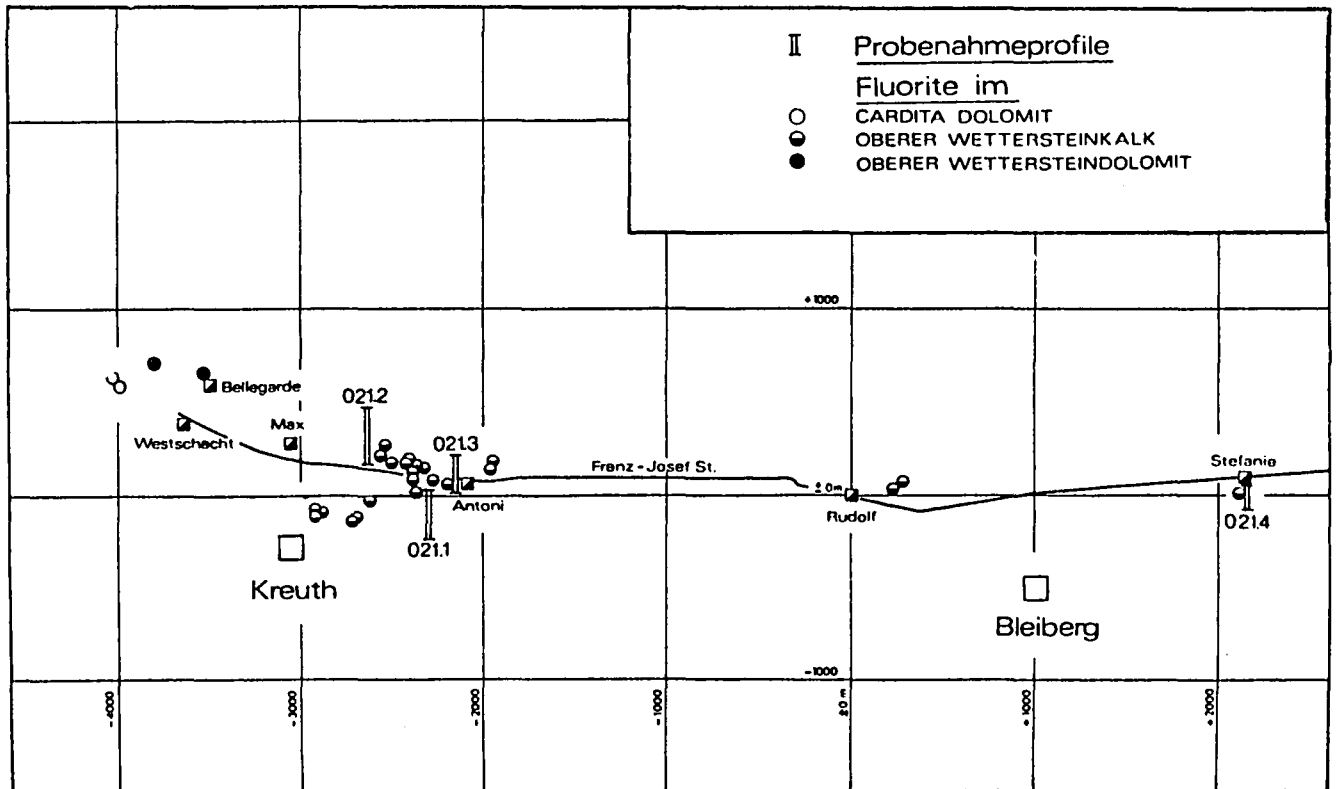


Abb. 1: Position von Probennahmeprofilen und Fluoritproben innerhalb der Grubengebäude von Bleiberg-Kreuth.

Insgesamt kamen 290 Nebengesteins- und 71 Fluoritproben zur Analyse.

Die Analysendaten wurden bei gleichzeitiger mikroskopischer Kontrolle des Probenmaterials mittels univariater Statistik ausgewertet.

Die Bestimmung von Spiegelwert (background), Schwellenwert (threshold) und Anomalien erfolgte lokal für jedes einzelne Profil, um möglichst laterale Unterschiede erfassen zu können.

4. Ergebnisse

Abb. 2 zeigt zunächst, daß innerhalb faziell gleichartiger Karbonatgesteine der Spiegelwert des Fluors in vorwiegend dolomitischen Sedimenten (unterer Balken: d) stets höher ist als in vorwiegend kalkigen Sedimenten (oberer Balken: c). Diese Tatsache deckt sich mit früheren Befunden (KORITNIG, 1969; ZIMMER, 1976).

Der Spiegelwert von Karbonatgesteinen des Inter- bis Supratidals („milchige Dolomite“ etc., HOLLER, 1936) ist deutlich höher als der der subtidalen „Megalodonten-Kalke“. Die höchsten Spiegelwerte zeigen die „schwarzen Breccien“ und „grünen Mergel“. Fluor ist also im inter- bis supratidalen Milieu bevorzugt angereichert und reflektiert z. B. die zyklische Sedimentation des Oberen Wettersteinkalkes (BECHSTÄDT, 1975).

Für die Karbonatgesteine des Inter- bis Supratidals besteht eine gute lineare Korrelation ($r = 0,74$) zwischen Fluor und Magnesium. Für die Karbonatgesteine des Subtidals existiert diese Beziehung nicht (Abb. 3). Eine zu erwartende statistische Verknüpfung von Fluor und dem säureunlöslichen Rückstand fehlt in Bleiberg-Kreuth, auch wenn einzelne, tonmineraleichere Proben erhöhte Fluorgehalte aufweisen

(z. B. Profil 022.1). Grund dafür dürfte die stets extrem geringe Tonmineralführung des vornehmlich beprobten Oberen Wettersteinkalkes sein. Berücksichtigt man, daß das Magnesium in den Karbonatgesteinen des Inter- bis Supratidals vorwiegend primäre Dolomite repräsentiert, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen frühdiagenetischer Dolomitisierung und der Anreicherung des Fluors.

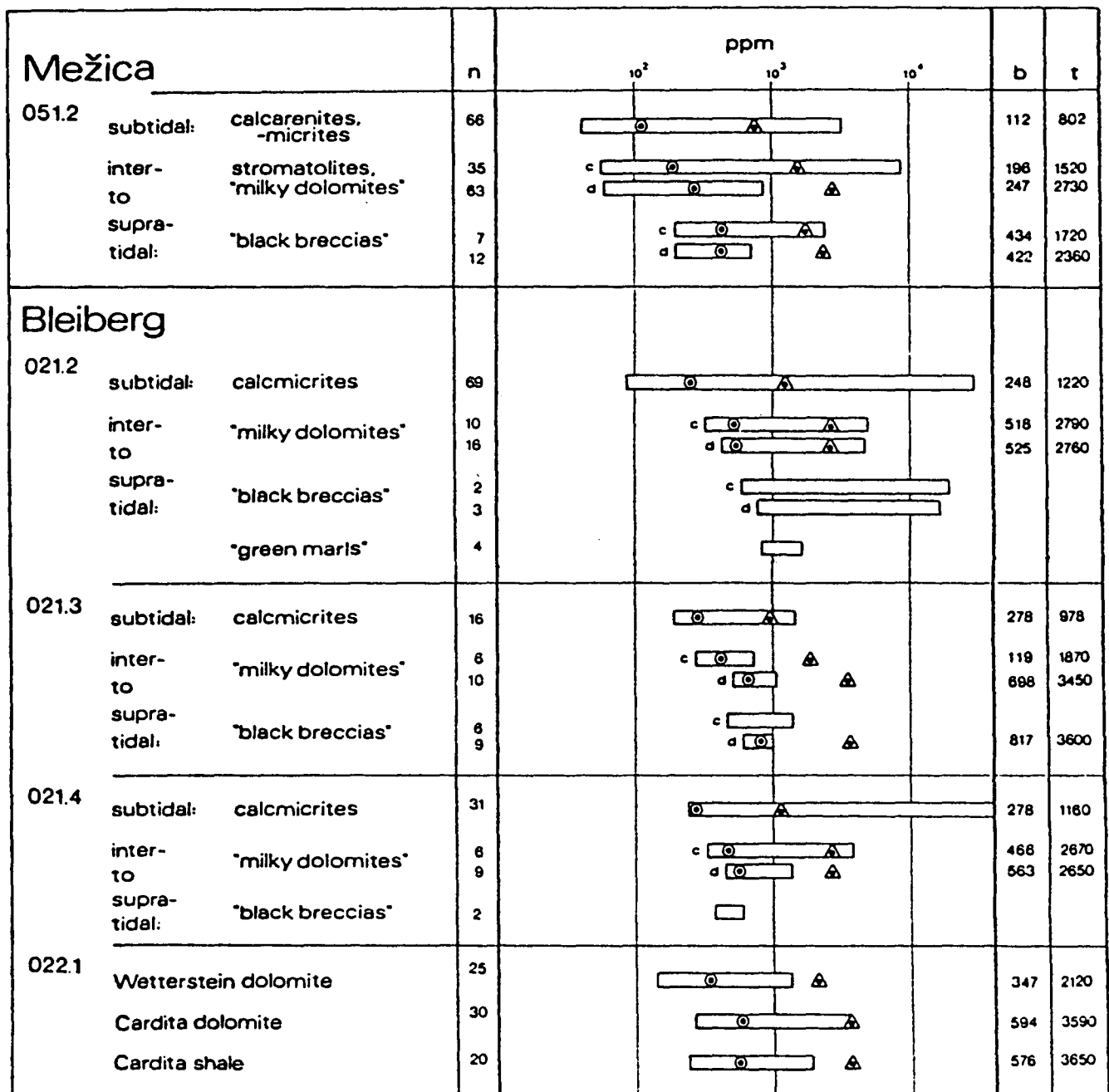
Die stratigraphische Position der in der bisherigen Betrachtung nicht berücksichtigten, statistisch anomalen Fluor-Werte zeigt, daß in den Wettersteinkalkprofilen von Bleiberg-Kreuth zwei Anomalie-Typen unterschieden werden können (Abb. 4):

- der erste Typ ist relativ breit und überdeckt mehrere Schichtmeter. Er repräsentiert – durch nachfolgende untertägige Kontrolle belegt – diskordante Mineralisationen und mineralisierte Störungs- und Breccienzonen;
- der zweite Typ ist extrem schmal und auf einzelne, vorwiegend dolomitische Bänke der inter- bis supratidalen Einschaltungen der „Sonderfazies“ (SCHNEIDER, 1954) beschränkt. In vielen Fällen läßt sich dieser Anomalie-Typ über mehrere Profile stratigraphisch korrelieren, wobei er häufig, aber nicht immer mit Zink-Anomalien verknüpft ist.

Ursache beider Anomalie-Typen ist Fluorit. Im Fall des zweiten Anomalie-Typs läßt sich sedimentpetrographisch die kogenetische Kristallisation dieses Fluorits mit Dolomit während der frühesten Diagenese belegen (HEIN, 1981).

Diese frühestdiagenetischen Fluorite und nicht mineralisierte Karbonatgesteine des Inter- bis Supratidals zeigen in Bezug auf ihren SEE-Haushalt

- den gleichen Fraktionierungsgrad der SEE untereinander ähnlich dem von Meerwasser,
- identische Verteilungsmuster der SEE (Abb. 5).



⊙ (b) : background

△ (t) : threshold

Abb. 2: Variationsbreite der Fluor-Gehalte unterschiedlicher Karbonatgesteine der „Sonderfazies“ von Bleiberg -Kreuth (nach HEIN & SCHNEIDER, 1983).

Dieses belegt einmal mehr die Kogenese und -präzipitation der beteiligten Ca-Mineralen.

Sowohl die Fluorgehalte faziell gleichartiger Karbonatgesteine als auch die SEE-Gehalte der primären Fluorite variieren über den gesamten beprobten Lagerstättenbereich kaum (die Probenahme erfaßte die Lagerstätte über ca. 6 km E-W-Erstreckung und einen Ausschnitt von ca. 350 m im stratigraphischen Säulenprofil; vgl. Abb. 1). Ein vormalig beschriebener, paragenetischer E-W-Trend für Bleiberg-Kreuth ist weder über das Fluor noch über die SEE-Gehalte der Fluorite nachvollziehbar. So ist heute im E der Lagerstätte weit mehr Fluorit bekannt als früher beschrieben.

Als Folge muß für die Fluor-liefernden Lösungen entweder

- eine recht einheitliche chemische Zusammensetzung über einen erheblichen Zeitraum und weite Distanzen oder
- ein Vereinheitlichen des Systems in situ während der Diagenese oder als Reaktion angenommen werden.

Die geringen aber stets nachweisbaren SEE-Gehalte der primären Fluorite belegen deren Fällung in einem niedrig salinaren Milieu. In einem höher- bis salinaren Milieu würden die SEE fehlen, was z. B. die Ergebnisse von MÖLLER et al. (1980) an Fluoriten aus Karbonatgesteinen des deutschen Zechsteinbeckens oder die Analysen von Anhydriten aus Bleiberg-Kreuth belegen.

Generell sind primäre Fluoranreicherungen auf vergleichsweise wenige Schichten innerhalb der mäch-

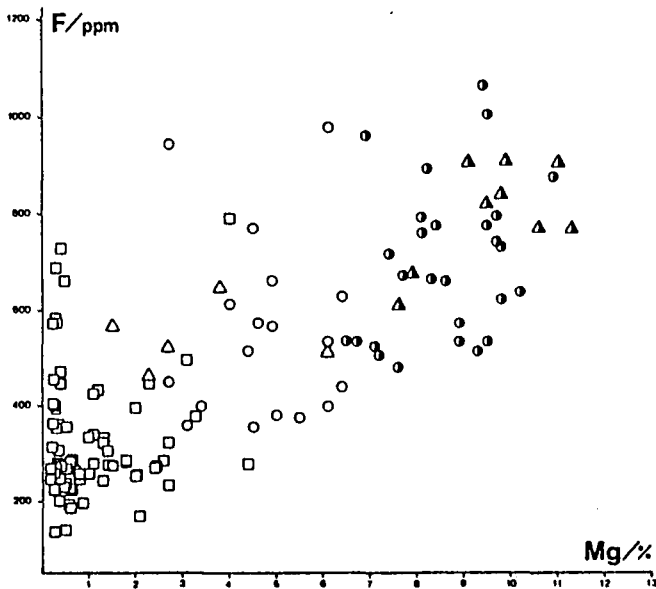


Abb. 3: Mg/F-Korrelationsdiagramm für Karbonatgesteine der „Sonderfazies“ (□ = „Megalodontenkalk“; ○ = „milchige Dolomite“ etc.; △ = „schwarze Breccien“) von Bleiberg-Kreuth.

tigen, triassischen Karbonatgesteinsserien beschränkt. Sie sind stets an die höchsten Teile „reifer“ Karbonatplattformen des Epikontinentalbereichs gebunden, die transgressiv von feinklastischen Sedimenten überlagert werden (s. auch d'ARGENIO et al., 1981). Die wichtigsten Mechanismen für Transport und primäre Anreicherung des Fluors sowohl während sedimentärer als auch diagenetischer Prozesse sind

- adsorptives Fixieren von Fluor an die Tonminerale in den Karbonatgesteinen,
- frühdigenetische Dolomitisierung mit der Kopräzipitation von Fluorit und
- eine mögliche Reaktion zwischen mineralisierenden Lösungen und dem unverfestigten Karbonatschlamm.

5. Folgerungen

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Fluor als analytisch leicht faßbares Spuren- bzw. Nebenelement als zusätzlicher Parameter bei der Prospektion alpiner Pb-Zn-Lagerstätten zu Hilfe gezogen werden kann, zumal eine Kontrolle der F-Gehalte z. B. der Erzkonzentrate vor ihrer Verhüttung unerlässlich ist. Darüberhinaus ergaben die Untersuchungen zur Fluoritbeurteilung innerhalb der Vererzungen von Bleiberg-Kreuth als quasi „Nebenprodukt“, daß diese Lagerstätte in der Lage sein könnte, zumindest einen Teil der Rohstoffversorgung der Republik Österreich mit Fluorit zu decken. Hier wären nun Aufbereitungs- und Hüttenfachleute gefordert.

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden dankenswerterweise aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg im Rahmen des Projektes „Geochemisch-paragenetische Korrelation“ unterstützt. Darüberhinaus gilt der Dank für jede Art von kollegialer Unterstützung und manche vorantreibende Diskussion den Herren I. CERNY, M.

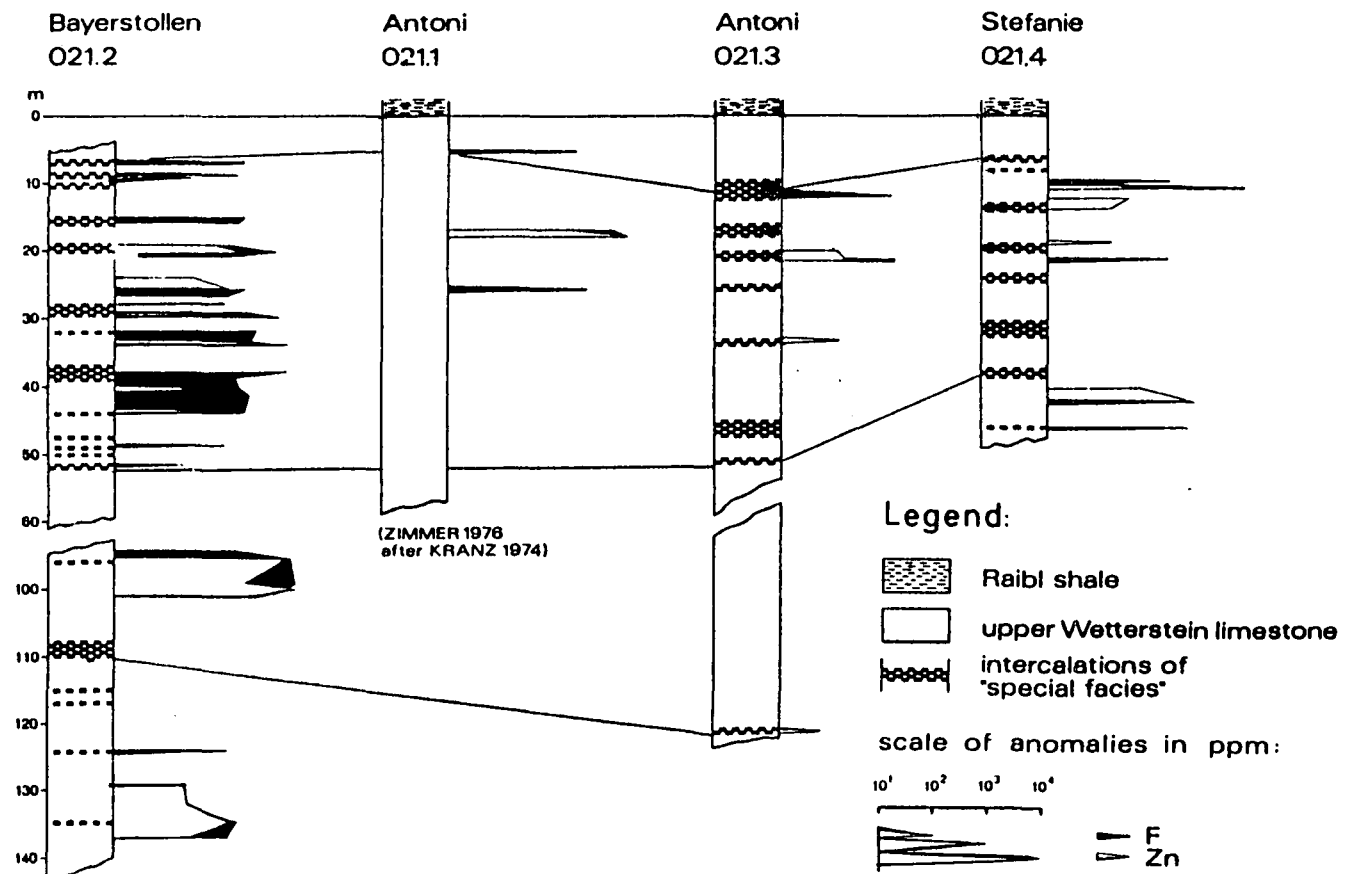


Abb. 4: Stratigraphische Position von F- und Zn-Anomalien im Oberen Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth.

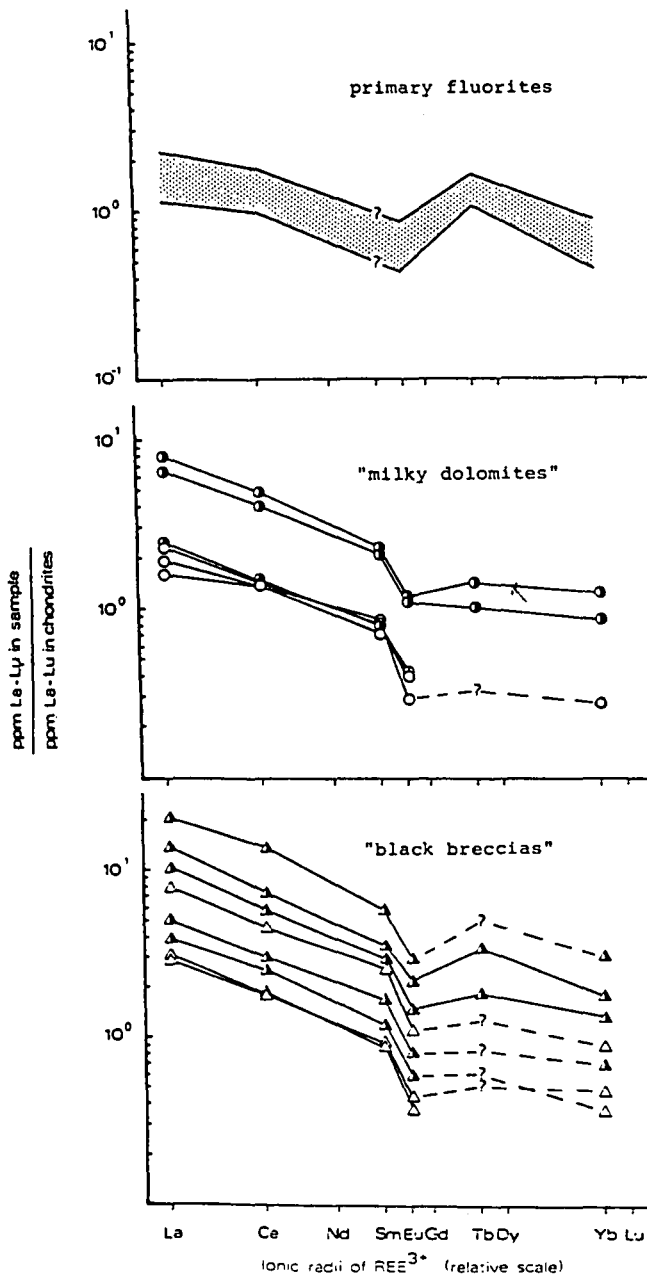


Abb. 5: SEE-Verteilungsmuster für primäre Fluorite und inter- bis supratidale Karbonatgesteine aus Bleiberg-Kreuth.

FORELLI, und G. HÜBL, Bleiberg-Kreuth. Herr Prof. Dr. H.-J. SCHNEIDER, Berlin und Herr Prof. Dr. L. KOSTELKA, Klagenfurt unterstützten die Arbeiten mit fördernden Anregungen und kritischem Interesse.

Literatur

BECHSTÄDT, T.: Zyklische Sedimentation im erzführenden Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth (Kärnten, Österreich). – N. Jb. Geol. Paläont. Abh., **149/1**, 73–96, Stuttgart 1975.

BRIGO, L., KOSTELKA, L., OMENETTO, P., SCHNEIDER, H.-J., SCHROLL, E., SCHULZ, O. & STRUCL, I.: Comparative reflections on four Alpine Pb-Zn-deposits. In: Time- and strata-bound ore deposits (Eds.: D. D. KLEMM & H.-J. SCHNEIDER). – 274–293, Berlin – Heidelberg – New York (Springer) 1977.

ČERNÝ, I.: Fazies und Pb-Zn-Vererzungen in den Hangenden Raibler Schichten der Draukalkalpen. – Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr., **28**, 109–120, Wien 1982.

d'ARGENIO, B., FUCHS, Y. & OMENETTO, P.: Controls on carbonate platform and basin systems development: Penrose Conference, Capri (September 1981). – Mem. Geol. Soc. It., **22**, 19–22, Rom 1981.

GROTJOHANN, H.: Die Korrelation von Geochemie und Faziesdifferenzierung im erzhöflichen Muschelkalk (Mitteltrias) der Ostalpen. – Berl. Geowiss. Abh. (A), **3**, 1–70, Berlin (Reimer) 1978.

HEIN, U. F.: Rapporti tra anomalie di fluoro e geochimica delle fluoriti nell'ambito delle serie carbonatiche mineralizzate a Zn-Pb-F-Ba del triassico alpino. – Mem. Soc. Geol. Ital., **22**, 83–99, Rom 1981.

HEIN, U. F. & SCHNEIDER, H.-J.: Fluorine anomalies accompanying the alpine Pb-Zn deposits compared to the geochemistry of their fluorites. In: Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe (Ed.: H.-J. SCHNEIDER). – 198–212, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo (Springer) 1983.

HOLLER, H.: Die Tektonik der Bleiberg Lagerstätte. – Carinthia II, Sh. 7, 1–82, Klagenfurt 1936.

JACOB, K.-H.: Deutung der Genese von Fluoritlagerstätten anhand ihrer Spurenelemente – insbesondere an fraktionierten Seltenen Erden. – Diss. T. U. Berlin, 1–105, Berlin 1974.

KORITNIG, S.: Fluorine. In: (WEDEPOHL, K.-H., Ed.) Handbook of Geochemistry, II (1): 9-B-1-9-0-4, Berlin – Heidelberg – New York (Springer) 1969.

MÖLLER, P., PAREKH, P. P. & SCHNEIDER, H.-J.: The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis. – Mineral. Deposita, **11**, 111–116, Berlin 1976.

MÖLLER, P., SCHULZ, P. & JACOB, K.-H.: Formation of fluorite in sedimentary basins. – Chem. Geol., **30**, 97–117, Amsterdam 1980.

SCHNEIDER, H.-J.: Die sedimentäre Bildung von Flußspat im Oberen Wettersteinkalk der Nördlichen Kalkalpen. – Abh. Bayer. Akad. Wiss., math.-naturw. Kl., **66**, 1–37, München 1954.

SCHNEIDER, H.-J., MÖLLER, P. & PAREKH, P. P.: Rare earth elements distribution in fluorites and carbonate sediments of the East Alpine Mid-Triassic sequence in the Nördliche Kalkalpen. – Mineral. Deposita, **10**, 330–344, Berlin 1975.

SCHNEIDER, H.-J., MÖLLER, P., PAREKH, P. P. & ZIMMER, E.: Fluorine contents in carbonate sequences and rare earth distribution in fluorites of Pb-Zn deposits in E-Alpine Mid Triassic. – Mineral. Deposita, **12**, 22–36, Berlin 1977.

ZIMMER, E.: Zur Geochemie des Fluors am Oberen Wettersteinkalk (alpine Mitteltrias) der Ostalpen. – Dipl.-Arb., FU Berlin, 1–78, Berlin 1976.

Manuskript bei der Schriftleitung eingelangt am 15. August 1984.