

Solereликte in Erz und Nebengestein der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth

Von RÜDIGER WOLTER & HANS-JOCHEN SCHNEIDER*)

Mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle

Österreichische Karte 1 : 50.000
Blätter 200, 201

Kärnten
Pb-Zn-Lagerstätte
Geochemie
Solereликte

Zusammenfassung

Aus verschiedenen Blei-Zink-Lagerstätten in Karbonatgesteinen sind geringe Gehalte löslicher Salze bekannt. Um die Beziehung zwischen löslichen Komponenten und Vererzung zu erfassen, wurden in der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth mehrere vererzte und unvererzte Gesteinsprofile systematisch untersucht. In vererzten Bereichen beträgt die Summe löslicher Komponenten bis zu 2000 ppm. Sie können grundsätzlich aus vier Quellen bezogen werden:

1. aus einer teilweisen Auflösung des Gesteins (Calcit, Dolomit, Gips bzw. Anhydrit oder Sulfiderzen),
2. aus an Tonmineralen adsorbierten Ionen,
3. aus Flüssigkeitseinschlüssen in Kristallen und
4. aus intergranularen Flüssigkeitsresten und Salzkristallen.

Zwischen vererzten und unvererzten Gesteinsserien unterscheidet sich die Menge löslicher Komponenten zum Teil deutlich. Die elektrische Leitfähigkeit der Laugen steht in direkter Beziehung zur Menge der gelösten Komponenten und kann für Schnellbestimmungen eingesetzt werden. Die löslichen Bestandteile können als Relikte von Lösungen interpretiert werden, die für Transport und Abscheidung der Erzminerale verantwortlich waren.

Summary

Small amounts of leachable salts are known from various carbonate-hosted Pb-Zn-deposits. In order to determine the relations between soluble components and mineralization, a systematic analysis of carbonate rock leachates from some mineralized and unmineralized sequences of the Bleiberg-Kreuth deposit (Carinthia, Austria) has been carried out. Mineralized areas may contain a total concentration of up to 2000 ppm of soluble components. In general these components might be derived from four different kinds of sources:

1. From a partial dissolution of host rock minerals (calcite, dolomite, gypsum, anhydrite or sulfide minerals);
2. from ions adsorbed to clay minerals;
3. from fluid inclusions in crystals;
4. from interstitial fluid remnants and salt crystals.

In some cases the amount of leachable components in mineralized sequences is significantly higher than in barren ones. The leachable components might be interpreted as relics of solutions being responsible for the transport and precipitation of ore minerals. The electrical conductivity of the leachates is related directly to the amount of leached ions and can be applied as a rapid determination method.

*) Anschrift der Verfasser: Dipl.-Min. RÜDIGER WOLTER, Prof. Dr. HANS-JOCHEN SCHNEIDER, Institut für Angewandte Geologie der FU Berlin, Wichernstraße 16, D-1000 Berlin 33.

1. Einleitung

Die Diskussion über die Genese der Blei-Zink-Lagerstätten vom Typ Bleiberg-Kreuth oder Mississippi Valley dauert bereits Jahrzehnte. Trotz verschiedener genetischer Interpretationen ist man sich einig, daß die Metalle in wäßriger Lösung transportiert worden sind. Als Relikte dieser Lösungen interpretiert man Flüssigkeitseinschlüsse, wie sie von ROEDDER (1971) aus dem Mississippi Valley und von KARWOWSKI et al. (1979) aus Oberschlesischen Blei-Zink Gruben beschrieben worden sind. Beispiele metallführender Lösungen sind die „hot brines“ des Roten Meeres und Tiefenwässer, die bei Erdölbohrungen angetroffen werden. Charakteristisch für metallhaltige Lösungen ist ihre oft erhebliche Salinität. In Tiefenwässern aus Erdölbohrungen, den sogenannten „oil field brines“ sind Gehalte bis 50.000 ppm Natrium und 170.000 ppm Chlor durchaus nicht ungewöhnlich (CARPENTER et al. 1974).

Nachdem SCHNEIDER (1969) erstmals im Nebengestein verschiedener Blei-Zink-Lagerstättenbereiche der nördlichen und südlichen Kalkalpen die Existenz von Solereликten nachgewiesen hatte, sollten diese Erkenntnisse durch eine systematische Untersuchung in der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth erweitert und vertieft werden. Dazu stellten sich folgende Fragen:

1. Lassen sich solche Solereликte auch in dieser Lagerstätte systematisch erfassen?
2. Läßt sich ein räumliches Verteilungsmuster erfassen und mit Faziesmerkmalen des Nebengesteins korrelieren?
3. Existiert eine spezielle Beziehung zwischen Vererzung und Nebengestein?
4. Gibt es Möglichkeiten, die Konzentration wasserlöslicher Komponenten als Höffigkeitsanzeiger (proximity indicator) einzusetzen?

Die nachstehenden Ausführungen geben in sehr gedrängter Form nur die Ergebnisse einer ersten Arbeitsphase wieder, da die Untersuchungen an einem umfangreicheren Probenmaterial noch nicht abgeschlossen sind. So wurde in der Zwischenzeit z. B. die Lagerstätte Raibl mit in die Untersuchungen einbezogen.

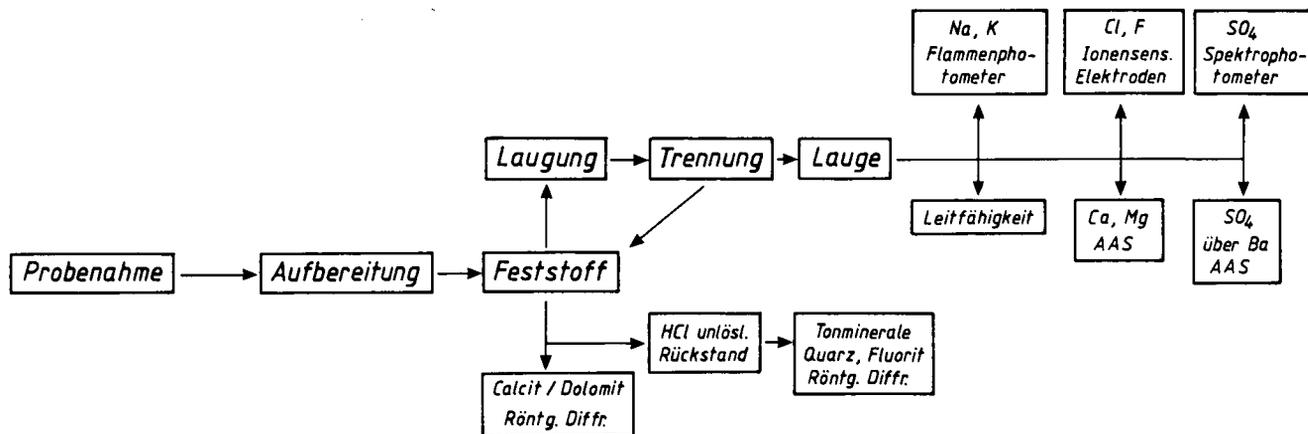


Abb. 1: Schematischer Überblick über Analysengang und Analysemethoden.

2. Probenahme

Zur Beantwortung der oben genannten Fragenkomplexe war es notwendig, in verschiedenen Bereichen der Lagerstätte lithologisch orientierte Profile zu entnehmen. Dazu erschien es sinnvoll, speziell die Übergangszonen zwischen vererzten und unvererzten Partien genauer zu erfassen.

Für die einleitende Untersuchungsphase kamen 8 Profile mit insgesamt 130 Proben aus der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Reviere Max und Antoni) zur Analyse und Auswertung.

3. Analytik

Zunächst wurde versucht, potentielle Fehlerquellen, die sich aus der laborativen Kontamination und Meßtechnik ergeben konnten, so weit wie möglich zu erfassen und auszuschalten. Da die von LAMAR & SHRODE (1953) und SCHNEIDER (1969) vorgegebene Laugungsmethode nicht nur geochemisch empfindlich, sondern auch zeitaufwendig ist, sollte außerdem ein Weg gefunden werden, den Analysengang so effizient wie möglich zu gestalten.

Ziel einer ersten Arbeitsstufe war die weitgehende Trennung der wasserlöslichen Salze von den übrigen Komponenten der Gesteinsprobe. Zu diesem Zweck wurde in Testserien ein spezielles Laugungsverfahren entwickelt und kritisch kontrolliert. Die Proben wurden gesägt, mit destilliertem Wasser gereinigt und in einer Scheibenschwingmühle pulverisiert. Als optimale Einwaage erwiesen sich 50 g des Probenpulvers, welche

ca. 30 Minuten mit 200 ml tri.-dest. H₂O gekocht wurden. Nach der Trennung von Probenpulver (Feststoff) und Lauge erfolgte die Messung der Elemente mit folgenden Methoden:

- Na, K – Flammenphotometer
- Cl, F – Ionensensitive Elektrode
- Ca, Mg – AAS
- SO₄ – Spektralphotometer
- SO₄ – über Ba mit AAS (zur Gegenkontrolle)

Daneben erwies sich als sinnvoll, die elektrische Leitfähigkeit der Laugen zu bestimmen. Für alle Proben wurde das Calcit-Dolomit-Verhältnis, sowie Art und Menge des HCl unlöslichen Rückstandes ermittelt (Abb. 1).

4. Analysergebnisse

Die Gehalte löslicher Komponenten entsprechen Größenordnungsmäßig Werten, wie sie von LAMAR & SHRODE (1953) und SCHNEIDER (1969) angegeben wurden (Abb. 2). In den Laugen herrschen die Elemente bzw. Verbindungen Ca, Mg, SO₄ und Cl vor. Die Na-Gehalte sind auffallend gering (Tab. 1). Vererzte Proben zeichnen sich generell durch erhöhte Ca-, Cl-, SO₄- und zum Teil Na-Gehalte aus. Bedingt durch eine höhere Gesamtkonzentration von Anionen und Kationen steigt auch die Leitfähigkeit der Laugen. Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen und „oil field brines“ sowie physikalisch-chemische Berechnungen über den Transportmechanismus von Schwermetallen in mineralisierenden Lösungen des Mississippi Valley Distrikts (AN-

Tabelle 1: Übersicht über die Durchschnittsgehalte der wichtigsten bisher bestimmten löslichen Komponenten. Die Maßeinheit für die elektrische Leitfähigkeit ist Mikro-Siemens (µS). \bar{X} = arithmetischer Mittelwert, σ = Standardabweichung.

	Unvererzte Gesteine				Vererzte Gesteine			
	Kalke		Dolomite		Kalke		Dolomite	
	\bar{x} [ppm]	σ	\bar{x} [ppm]	σ	\bar{x} [ppm]	σ	\bar{x} [ppm]	σ
Na	12,5	5,1	19,4	13,4	10,0	1,7	32,9	22,9
K	7,5	8,0	17,3	27,2	31,4	53,2	29,4	50,6
Ca	42,0	11,3	38,2	10,1	258,3	363,1	62,2	34,3
Mg	7,0	4,7	46,3	15,3	35,1	49,8	51,2	14,6
Cl	37,8	21,9	64,4	42,5	218,9	450,6	363,5	368,5
SO ₄	41,3	27,2	95,0	61,7	809,4	1718,4	217,4	245,0
Insol.	1,6 %	5,1 %	3,4 %	9,2 %	12,3 %	17,6 %	17,0 %	23,5 %
Elektr. Leitfähigkeit	96 µS	25 µS	189 µS	50 µS	459 µS	605 µS	289 µS	93 µS

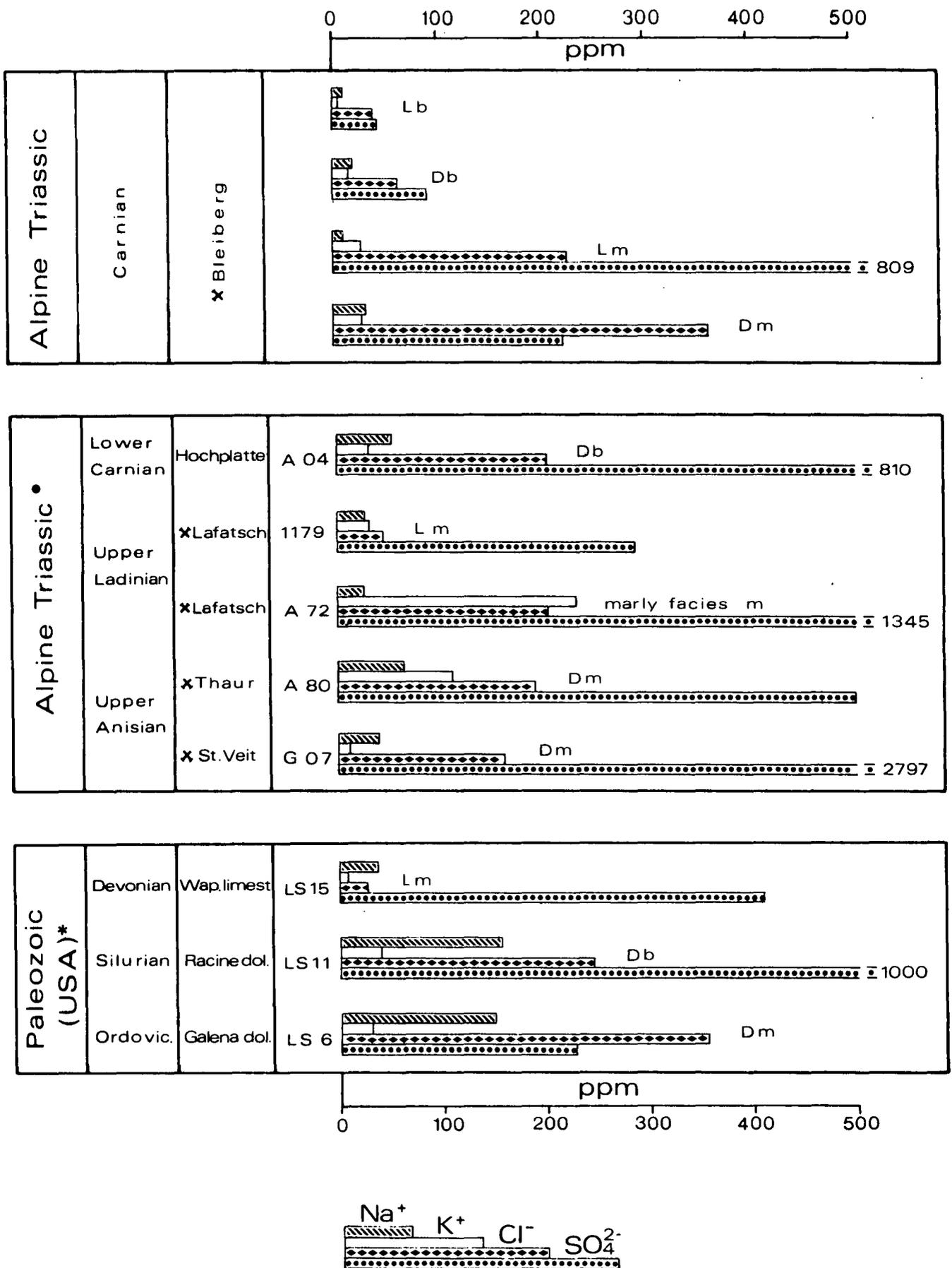
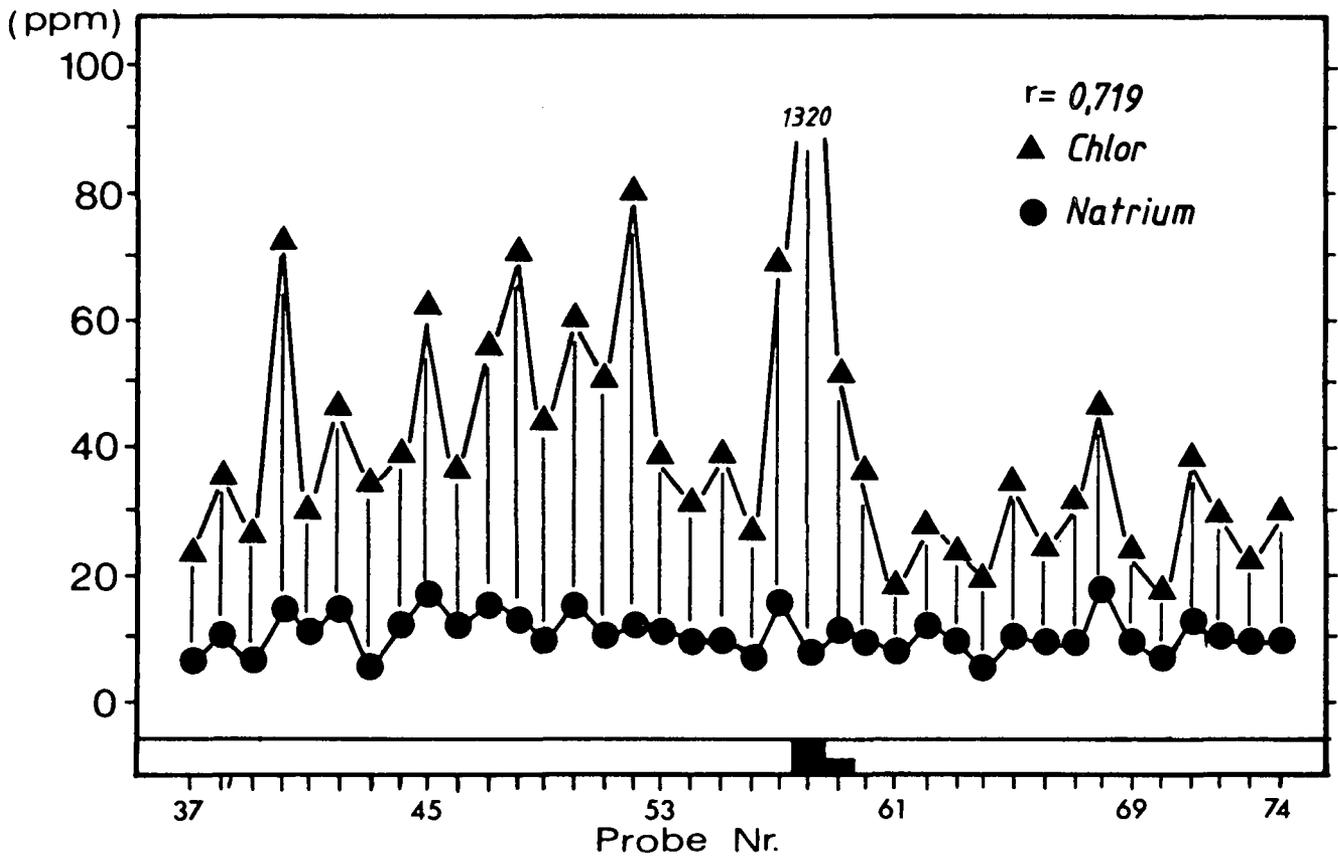


Abb. 2: Konzentration wasserlöslicher Komponenten in unverzerten und verzerzten Gesteinen der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (arithmetische Mittelwerte) im Vergleich mit Werten nach SCHNEIDER[•] (1969) und LAMAR & SHRODE (USA)* (1953). L = (limestone) Kalke; D = (dolomite) Dolomite; b = (barren) unverzert; m = (mineralized) verzerzt.



Grube Antoni - 10. Lauf (+ 350, - 3915)

Einheitliche Signatur für die Figuren 3 bis 9:

unvererzt, schwach vererzt, vererzt, stark vererzt

Abb. 3: Verteilung der Na- und Cl-Konzentration im Profil 37-74, Bleiberg-Kreuth. Für die Berechnung der Korrelation ($r = 0,719$) wurden die vererzten Proben 58 und 59 nicht berücksichtigt.

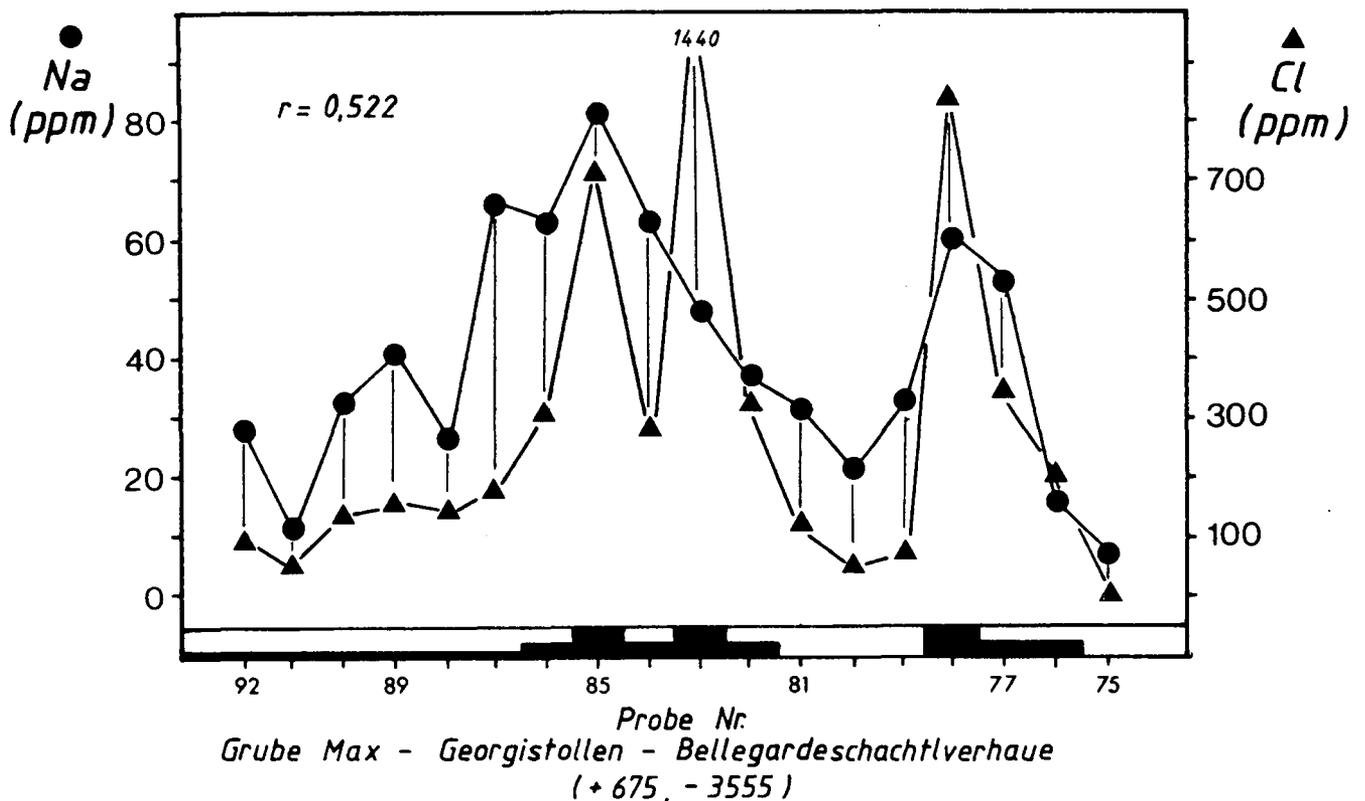
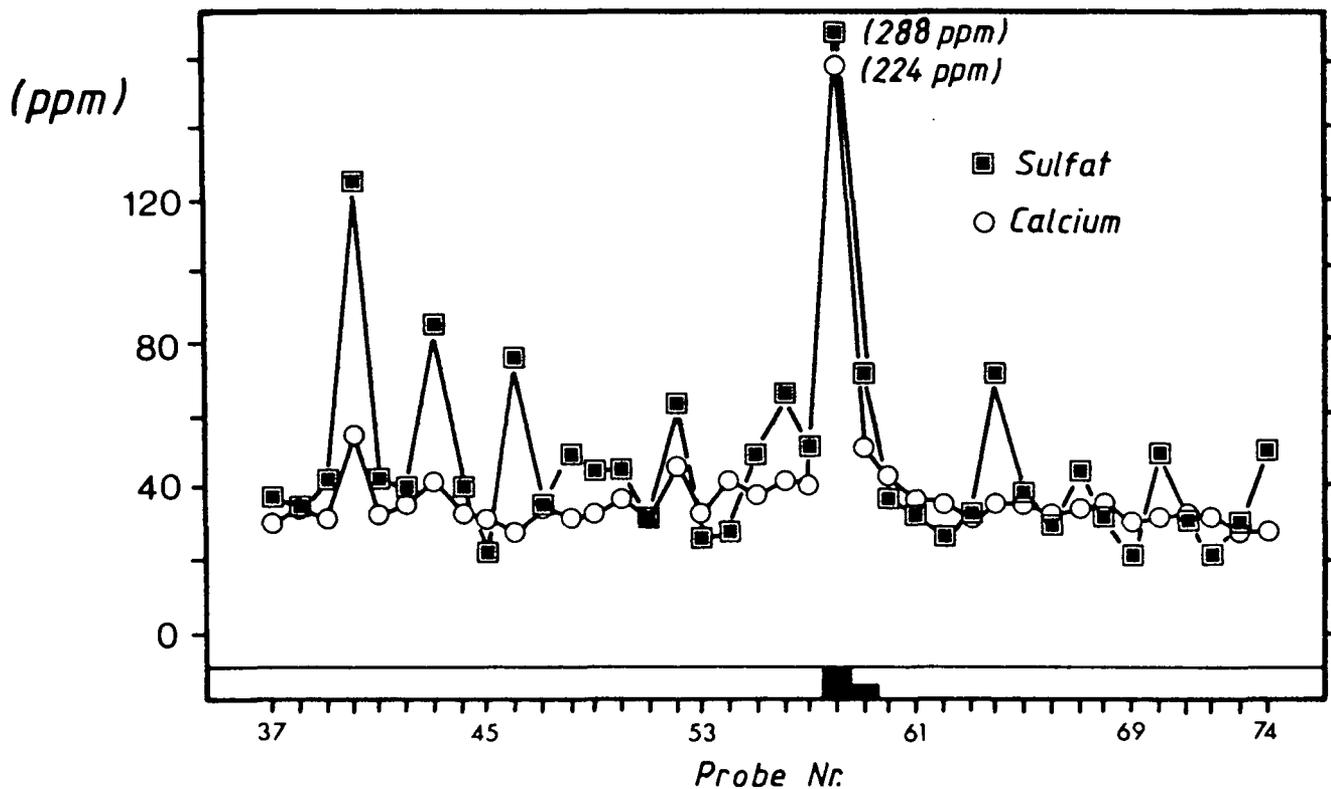


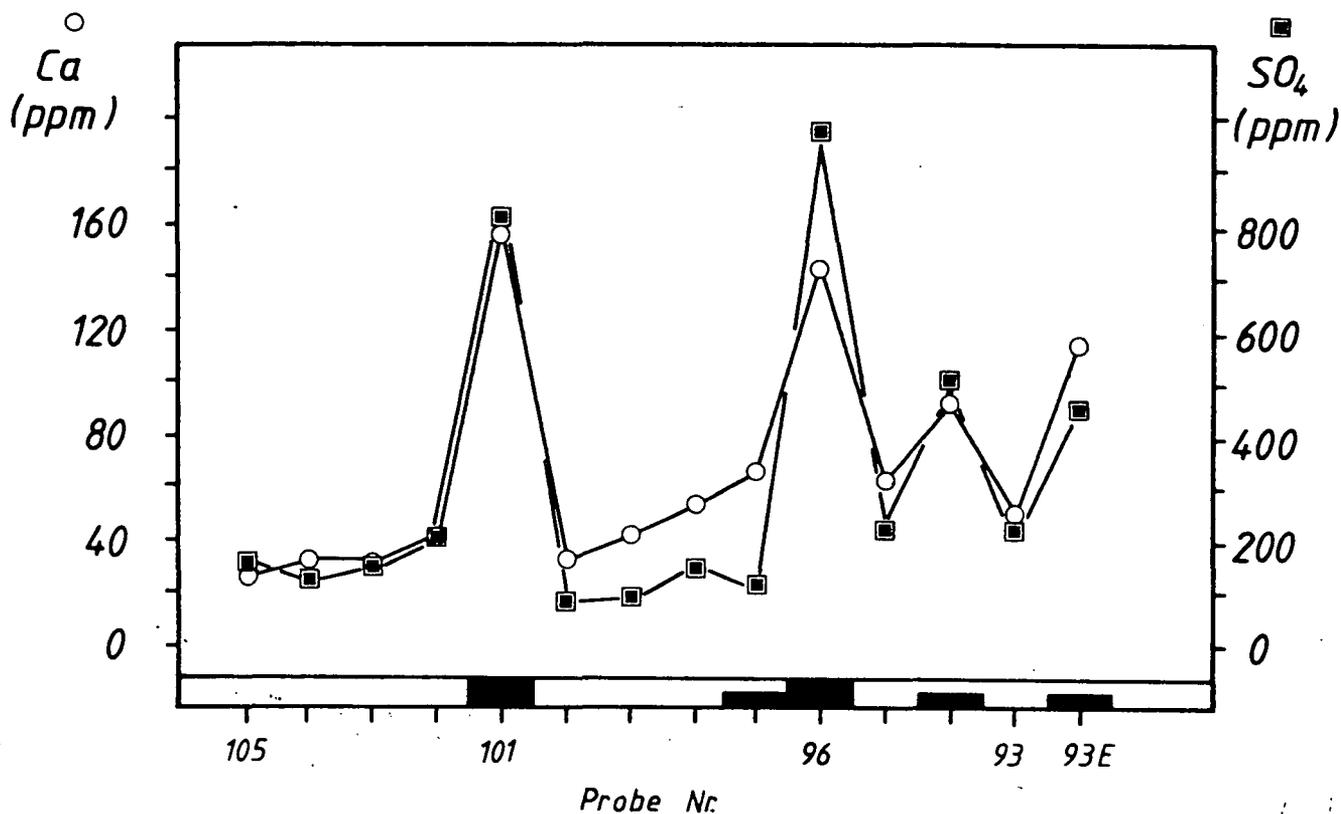
Abb. 4: Verteilung der Na- und Cl-Konzentrationen im vererzten Profil 92-75, Bleiberg-Kreuth.



Grube Antoni - 10. Lauf

(+350, -3915)

Abb. 5: Verteilung der Ca- und SO₄-Konzentrationen im Profil 37-74, Bleiberg-Kreuth.



Grube Max - 6. Westschachtlauf - Carditascholle

(+630, -4000)

Abb. 6: Verteilung der Ca- und SO₄-Konzentrationen im Profil 105-93E, Bleiberg-Kreuth.

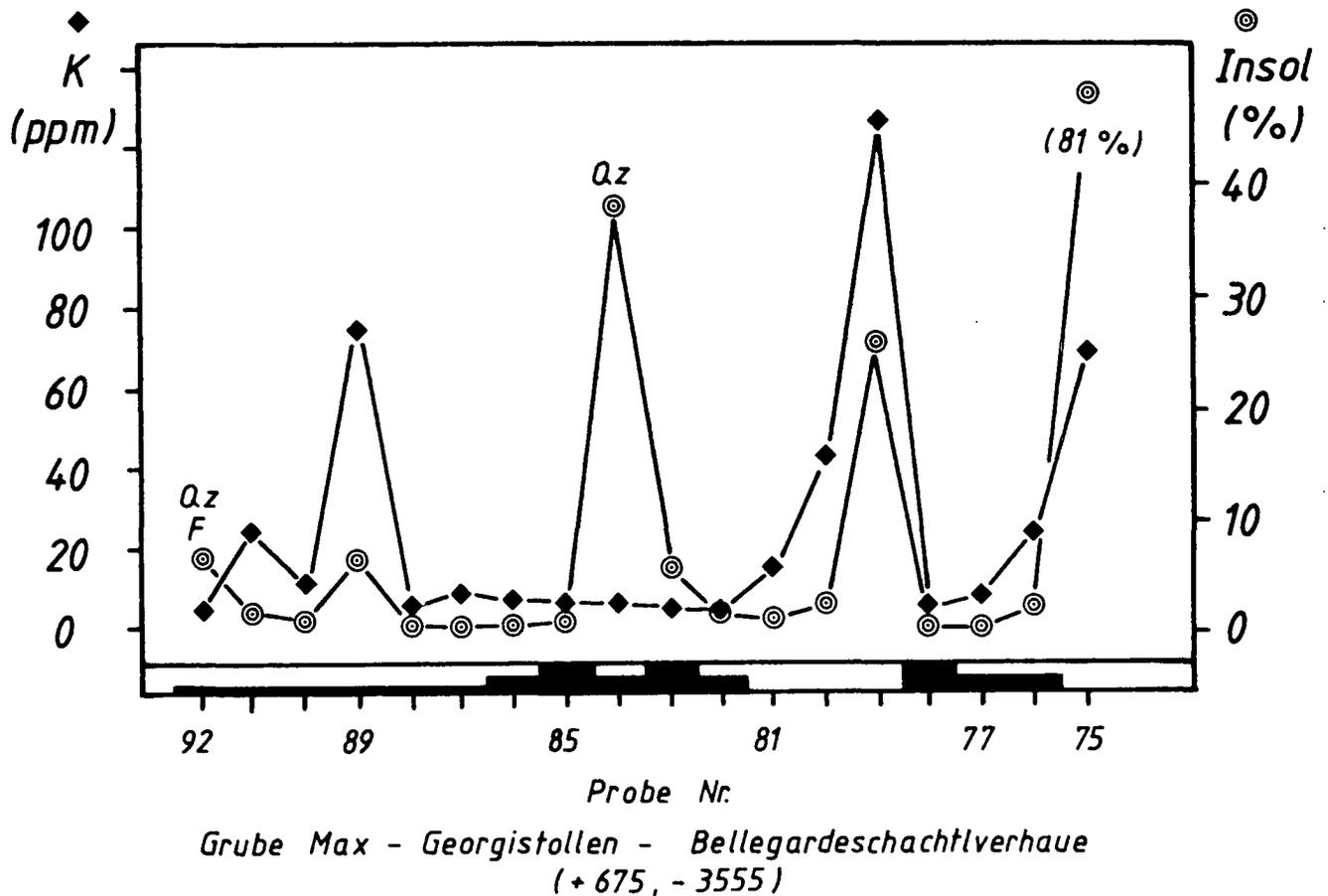


Abb. 7: Verteilung der K-Gehalte und des HCl-unlöslichen Rückstandes im Profil 75–92. In den Proben 92 und 79 besteht der unlösliche Rückstand überwiegend aus Quarz (Qz) und/oder Fluorit (F).

DERSON, G. M., 1975; GIORDANO, T. H.; BARNES, H. L., 1981) ließen vermuten, daß der überwiegende Teil der löslichen Salze aus NaCl bestehen müsse. Die gute Korrelation zwischen Na- und Cl-Gehalten im Profil 37–74 (Abb. 3) bestätigt dies offensichtlich. Vergleicht man jedoch die Cl- und Na-Konzentrationen unvererzter und vererzter Proben, so fällt der extrem hohe Cl-Gehalt in vererzten Bereichen auf (Abb. 4). Dabei beträgt der Anstieg der Cl-Werte meist ein Vielfaches der Na-Werte. Demnach kann nur ein Teil des Chlors als Na-Cl vorliegen, auch wenn Meßfehler in Betracht gezogen werden müssen. Vermutlich existieren in einem solchen System noch andere, bisher nicht erfaßte Verbindungen, an die das Chlor gebunden ist.

Kalzium und Sulfat zeigen sowohl in vererzten als auch in unvererzten Profilen eine gute Korrelation. Im unvererzten Profil 37–74 (ohne Probe 58) liegen die durchschnittlichen Ca- bzw. SO_4 -Gehalte bei 35 ppm bzw. 45 ppm. Im vererzten Profil 105–93E steigen sie auf 68 ppm Ca bzw. 305 ppm SO_4 (Abb. 5, 6). Wie schon die wenigen hier diskutierten Profile zeigen, nehmen die SO_4 -Gehalte im Bereich der Vererzung auffallend zu. Es liegt auf der Hand, für diese Beobachtungen zunächst einen Sulfatgehalt in der Sole verantwortlich zu machen. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß durch den Laugungsprozess auch geringe Beimengungen von Anhydrit im Sediment, wie sie auch von Bleiberg-Kreuth bekannt sind, in Lösung gehen.

Dieser Laugungsprozeß dürfte in Gegenwart von Sulfidmineralen jedoch auch geringe Schwefelanteile aus der Oberfläche oxidieren. Das Anwachsen des SO_4 -An-

teils in vererzten Proben spricht mehr für die letzte Möglichkeit. Die Amplitude der SO_4 -Gehalte in den Profilen ist somit mehrfach deutbar, weshalb sie bei der angeschnittenen Interpretation zunächst vernachlässigt wird.

Kalium zeigt im Gegensatz zu Cl, Na, Ca und SO_4 keine Beziehung zur Vererzung. Es ist in erster Näherung an den HCl-unlöslichen Rückstand gebunden, vor allem an den auch röntgenographisch belegbaren Illitanteil. Steigt dagegen die Menge des Rückstandes allein aufgrund erhöhter Quarz- und/oder Fluoritanteile, wie in den Proben 92 und 96, nimmt der K-Gehalt nicht zu (Abb. 7).

5. Elektrische Leitfähigkeit

Ursprünglich sollten durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nur Verunreinigungen während des Analysenganges erfaßt werden. Es zeigte sich jedoch sehr bald, daß sie viel umfassender einsetzbar ist. Die Messungen wurden mit einem in der Hydrologie üblichen Leitfähigkeitsmeßgerät vom Typ Digi 550 (WTW) durchgeführt. Die Dimension ist Mikro-Siemens (μS).

Vielfach kann man unmittelbar nach der Laugung aufgrund der Leitfähigkeiten zwischen vererzten und unvererzten Proben unterscheiden. Für unvererzte Proben liegt die durchschnittliche Leitfähigkeit zwischen 96 μS und 189 μS . Sie steigt in vererzten Proben auf Werte >200 μS bis 500 μS (Abb. 8 und 9). Zusätzlich gestat-

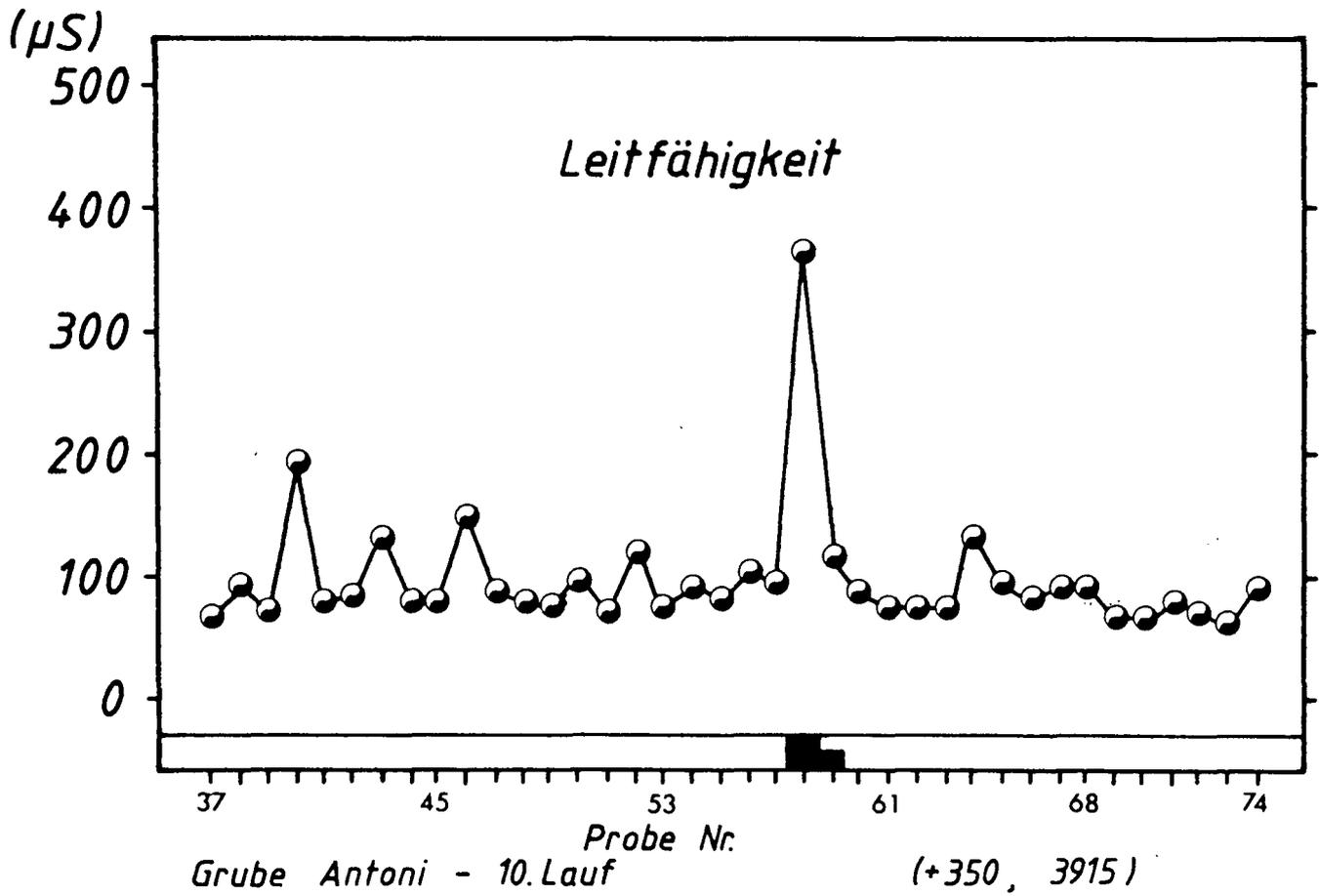


Abb. 8: Verteilung der elektrischen Leitfähigkeiten im Profil 37-74, Bleiberg-Kreuth (vgl. Abb. 5).

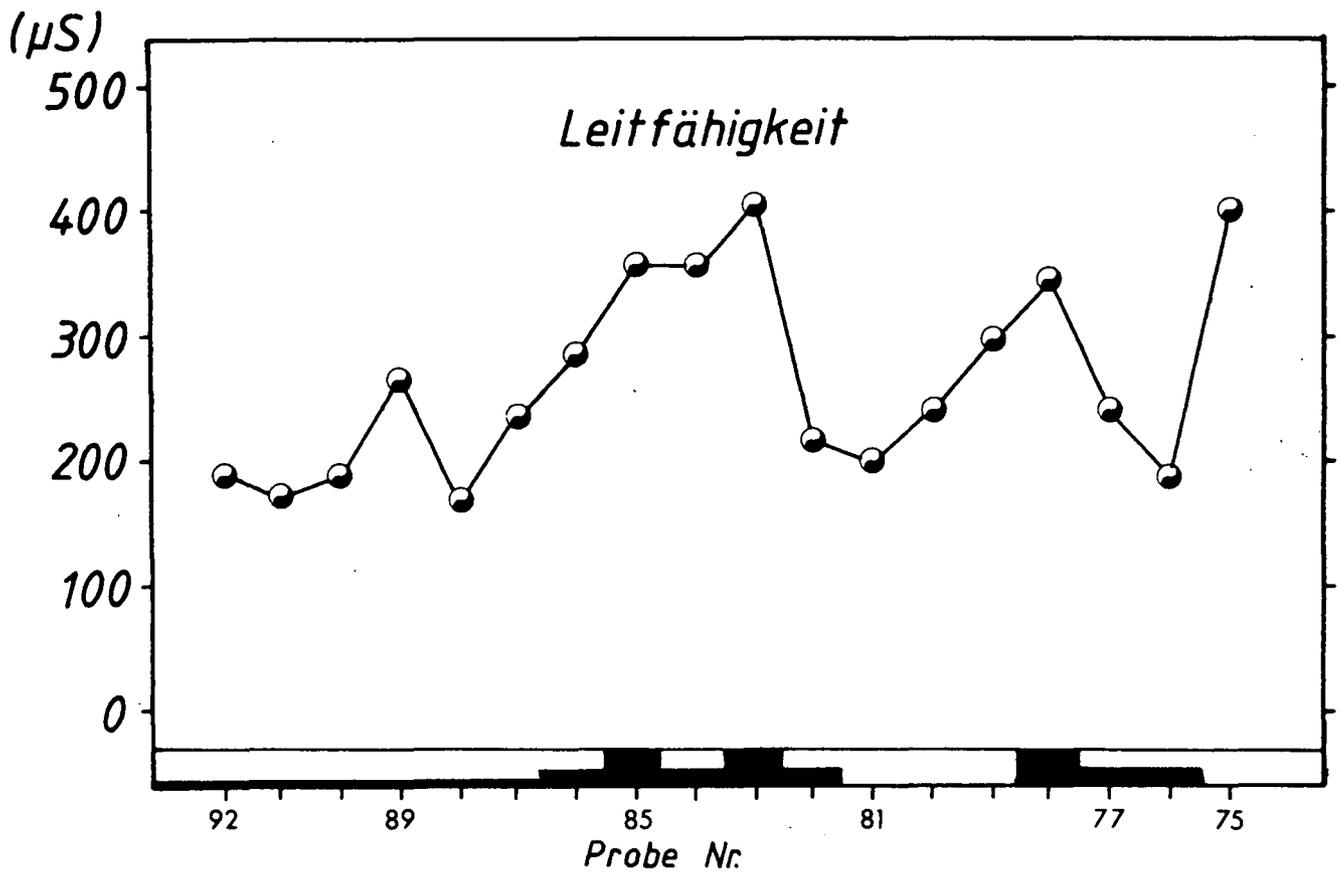


Abb. 9: Verteilung der elektrischen Leitfähigkeiten im Profil 91-75, Bleiberg-Kreuth (vergl. Abb. 4).

tet die Leitfähigkeitsmessung eine grobe Kontrolle der Analysenergebnisse. Nach einer von LAXEN (1977) beschriebenen Methode können Elementgehalte in Leitfähigkeitsäquivalente umgerechnet und mit der gemessenen Leitfähigkeit verglichen werden.

6. Diskussion

Mit den 130 hier diskutierten Proben kann die Gesamtproblematik sicher nicht erschöpfend behandelt werden. Deshalb seien hier zunächst nur Ansätze für eine ausführlichere Diskussion gegeben. Aufgrund der vorliegenden Meßdaten darf man annehmen, daß es sich bei den löslichen Salzen vorwiegend um Ca-Sulfate und Natriumchlorid handelt. Grundsätzlich gibt es vier Quellen, aus denen die löslichen Komponenten stammen können (WOLTER & SCHNEIDER, 1983):

1. teilweise Auflösung der Gesteinskomponenten (Calcit, Dolomit, Gips, Anhydrit und partiell Sulfide),
2. an Tonminerale adsorbierte Ionen,
3. Flüssigkeitseinschlüsse in Kristallen und
4. intergranulare Lösungen und Salze.

Der überwiegende Teil des Ca und Mg in Laugen unvererzter Proben stammt sicher aus der Auflösung der Gesteinskomponenten. Dies verdeutlichen die absoluten Ca- und Mg-Gehalte und ihre Bindung an den Calcit- bzw. Dolomitanteil jeder Probe. Hohe Ca- und SO_4 -Konzentrationen sind entweder an lokale Gips- bzw. Anhydritanreicherungen oder an verwitternde Sulfiderze gebunden.

Der Kaliumgehalt der Laugen ist vom Tonmineralanteil des HCl-unlöslichen Rückstandes abhängig. So nehmen z. B. bei einer zweiten Laugung die K-Gehalte – ganz im Gegensatz zu Ca und Mg – deutlich ab. Sehr wahrscheinlich stammt das Kalium von den Tonmineralen (Illit) und wird bereits durch die erste Laugung weitgehend abgelöst.

Eine Unterscheidung zwischen Ionen, die aus Flüssigkeitseinschlüssen, intergranularen Lösungen oder Salzkristallen stammen, ist mit diesen Methoden kaum möglich. Durchlichtmikroskopische Untersuchungen einiger vererzter Proben zeigten, daß Flüssigkeitseinschlüsse generell so klein sind, daß sie mit herkömmlichen mikrothermometrischen Methoden nur höchst selten untersucht werden können. Salzkristalle sind bisher nicht beobachtet worden. Entweder werden sie bereits während der Präparation aufgelöst oder sind so klein, daß sie mikroskopisch nicht erkennbar sind.

Die Existenz und Verteilung der löslichen Salze in einigen Abschnitten der Lagerstätte Bleiberg-Kreuth unterstreicht einmal mehr, daß hochsalinare Lösungen für Transport und Absatz der Erze verantwortlich waren. Der Sole-Transport von Schwermetallionen spielt dabei während der gesamten geologischen Bildungsgeschichte der Lagerstätte eine ausschlaggebende Rolle, angefangen von den ersten Stadien der Diagenese im Sediment bis hin zu letzten Migrationen in Rupturen und

Klüften während der jüngsten tektonischen Überprägung. Vermutlich übte die Alpidische Orogenese einen weiteren bedeutenden Einfluß auf Art, Konzentration und Verteilung der löslichen Salze aus. So kann der Eintritt geologisch jüngerer Wasser geringerer Salinität einen Teil der älteren Solegehalte (Formationswässer) wieder gelöst haben, weshalb wir heute nur noch die Spuren der primären Soleverteilung vorfinden.

Eine Nutzung der reliktsichen Soleverteilung als Höfzigkeitsanzeiger (proximity indicator) ist demnach denkbar, in diesem Zusammenhang besonders die Anwendung der Leitfähigkeitsmessung als Schnellbestimmungsmethode. Eine Pilotstudie zeigte, daß

1. die Leitfähigkeitstrends bei kalter und heißer Laugung gleich sind und
2. eine Leitfähigkeitsmessung auch ohne die Trennung von Feststoff und Lauge möglich ist.

Es eröffnet sich damit die Möglichkeit, Leitfähigkeitsbestimmungen an Bohrungen unter Tage oder im Gelände einzusetzen.

Dank

Die Untersuchung wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schn. 51/23-4) finanziert. Der Bleiberger Bergwerksunion und insbesondere Herrn Dr. I. CERNY danken wir für die freundliche Hilfe während der Geländearbeiten.

Literatur

- ANDERSON, G. M.: Precipitation of Mississippi Valley-type ores. – *Econ. Geol.* **70**, 937–942, New Haven 1975.
- CARPENTER, A. B., TROUT, M. L. & PICKETT, E. E.: Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and zinc-rich oil field brines in Central Mississippi. – *Econ. Geol.* **69**, 1191–1206, New Haven 1974.
- GIORDANO, T. H. & BARNES, H. L.: Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions. – *Econ. Geol.* **76**, 2200–2211, New Haven 1981.
- KARWOWSKI, L., KOZLOWSKI, A. & ROEDDER, E.: Gas-liquid inclusions in minerals of zinc and lead from the Silesia-Cracow region. – *Prace Inst. Geol.*, **95**, 87–95, 1979.
- LAMAR, J. E. & SHRODE, R. S.: Water soluble salts in limestones and dolomites. – *Econ. Geol.* **48**, 97–112, New Haven 1953.
- LAXEN, D. P. H.: A specific conductance method for quality control in water analysis. – *Water Res.* **11**, 91–94, 1977.
- ROEDDER, E.: Fluid-inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian Valley. – *Econ. Geol.* **66**, 777–791, New Haven 1971.
- SCHNEIDER, H.-J.: The influence of connate water on ore mobilization of lead-zinc deposits in carbonate sediments. Remobilization of ores and minerals (Ed. P. ZUFFARDI), 314–322, Mulas, Calgari 1969.
- WOLTER, R. & SCHNEIDER, H.-J.: Saline relics of formation water in the Wettersteinkalk and their genetical connection with the Pb-Zn mineralization. Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe (Ed. H.-J. SCHNEIDER). – 223–320, Berlin – Heidelberg (Springer) 1983.

Manuskript bei der Schriftleitung eingelangt am 15. August 1984.