

# Das Pb-Zn-Cu-Fe-Metallsystem im Ötztal-Stubai-Kristallin: Untersuchungen zu Herkunft und Anreicherung von Hochtechnologie-Metallen mit einer Abschätzung der Sicherungswürdigkeit

## Abschlussbericht

**Thomas Angerer**

(Institut für Petrographie und Mineralogie, Universität Innsbruck)



unter Mitarbeit von

**Peter Tropper, Albin Volgger, Patrick Gasteiger, Lena Bodeving, Sebastian Haller, Christian Klein, Christoph Spötl, Peter Onuk, Gerhard Hobiger, Marcel Regelous, Christoph Hauzenberger**

**Projektzeitraum:** 4/2016-4/2018 (effektiv 9/2016-02/2019)

**Leitung:** Dr. Thomas Angerer

**Kooperationen:** Uni Innsbruck: Prof. Peter Tropper, Prof. Christoph Spötl, MSc Martina Tribus, MSc Albin Volgger, Geowiss. MSc Patrick Gasteiger, BSc Lena Bodeving, BSc Sebastian Haller, BSc Christian Klein

GBA: Dr. Albert Schedl, Dr. Gerhard Hobiger, Piotr Lipiarski

Montanuni Leoben: Prof. Frank Melcher, Dr. Peter Onuk

Uni Erlangen: Dr. Patrick Nadoll, Dr. Marcel Regelous

Uni Graz: Prof. Christoph Hauzenberger

Landesamt Bozen: Dr. Volkmar Mair, MSc Albin Volgger

10. Juli 2019

## Zusammenfassung

Dies ist der Abschlussbericht zum Projekt „Das Pb-Zn-Cu-Fe-Metallsystem im Ötztal-Stubai-Kristallin: Chemische Untersuchungen zu Herkunft und Anreicherung von Hochtechnologie-Metallen mit einer Bewertung des ökonomischen Potentials“, das im Rahmen der Initiative GBA-Forschungspartnerschaften Mineralrohstoffe (MRI) von 2017 bis 2019 durchgeführt worden ist.

Ein Probenatz ( $n=62$ ) mit einer repräsentativen Auswahl von 18 Vorkommen im Ötztal-Stubai-Kristallin, darunter 13 aus der südlichen Pb-Zn (mit Proben aus den vormals produktiven Bergwerken Schneeberg und Tösens) und 5 aus der nördlichen Cu-Fe Dömane, wurde ausgewählt. Weitere ~50 Erz- und Nebengesteins-Proben wurden im Rahmen zweier Masterarbeiten im Poschhausstollen des Schneeberg-Bergwerks entnommen. Verschiedenste petrographische, geochemische und statistische Analysemethoden wurden durchgeführt, um (1) die Anreicherungen an Hochtechnologie-Metallen zu erfassen, (2) die primäre Genese und sekundäre metamorphe/metasomatische Entwicklung der Erze zu verstehen, (3) die Faktoren der Spurenanreicherungen im Kontext eines hier entwickelten Mineralsystems zu definieren, und (4) Daten der GBA IRIS Datenbank zur Verfügung zu stellen und die Vorkommen gemäß ihrer Sicherungswürdigkeit zu bewerten.

Folgende kritische Elemente des Metallsystems spielen eine Rolle bei der Metallanreicherungen: (1) das Domänen-Setting (Becken-Tektonik, -Magmatismus, -Lithostratigraphie) für die variable sedimentär-exhaltive Mineralisationen, (2) die lokalen Ablagerungsmilieus mit Lithostratigraphie und Proximalität zum Exhalationszentrum, (3) die Stoff-/Fluid-Herkunft mittels Karbonat-Isotopie, (4) die sekundären Vererzungen (Mobilisate), (5) die prograden Metamorphosezonen, (6) die retrograden Metamorphoseprozesse Deformationen und Mineralphasen-Entmischungen, (7) der Vererzungsgrad, co-genetische Phasen und Kompatibilität in der Kristallstruktur.

Die Gesamtgesteinsgeochemie gibt Hinweis auf mehrere Mineralisationstypen mit spezifischen Material-Herkünften: (a) proximale Zone: heiß hydrothermale Alteration im Quellgestein bei geringer klastischer Kontamination, (b) intermediäre Zone: heiß hydrothermale Alteration im Quellgestein bei hoher klastischer Kontamination und höherer Meerwasserverdünnung, (c) distale Zone: kühle Alteration im Quellgestein bei hoher klastischer Kontamination und höchster Meerwasserverdünnung. Schneeberg und Tösens repräsentieren proximale und intermediäre Zonen, Nauders zeigt auf dem Revier-Maßstab alle drei Zonen.

Remobilisate in Tösens und Nauders (Gang- und Brekzienerze sind pre-eoalpidisch angelegt. Während der Remobilisation wird Kupfer, ein für SEDEX untypisches und in der südlichen Pb-Zn Zone äußers inhomogen auftretendes Metall, wahrscheinlich aus den Nebengesteinen hinzugeführt. Darüber hinaus gibt es petrographische und geothermobarometrische Indizien, dass das Erz in den Schneeberger Erzlagern partiell und auf lokalem Maßstab während der eoalpinen Metamorphose (retrograd bei 0.5 GPa / 550-400 °C) metasomatisch remobilisiert wurde. Dies erzeugte die Amphibol-reiche sogenannte „Filone Fazies“.

Zur Quantifizierung der Neben- und Spurenelemente an Sphaleriten wurde zunächst die Mikrofluoreszenzanalyse auf ihre Eignung zur Detektion getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass Haupt- und Nebenelemente S, Zn, Fe, Cd, Mn gut bis moderat gut, Spuren unter 200 µg/g aber nicht quantifiziert werden können. Die Analysen wurden mittels Laserablation ICPMS durchgeführt. Hier zeigen die Messungen eine hohe Variabilität der Metall-Anreicherungen in den sulphidischen Trägerphasen in den verschiedenen Vorkommen. Im Sphalerit gehören, mit bis zu 0.1 Gew%, Mn, Cu, Pb, und Hg zu den wichtigen Nebenelementen. Die „HT Metalle“ Ga, Ge, Co, In, (Ag, Sn, Sb) sind in Spuren von 10 bis 1000 ppm enthalten und weitere Metalle (Bi, Ni, As, Cr, Se) in Spuren bis 0.1 bis 100 ppm. Durch Phaseneinschlüsse (Sulphosalze, Chalkopyrit, Silikate und Karbonate) werden mitunter höhere Elementanreicherungen erzielt. Die Elemente Cd, Hg, In, Ga (Ga auch in Silikaten) partitionieren bevorzugt in Sphalerit, Co gleichermaßen in Pyrrhotin und Sphalerit, Sn, Ge, (Ag), bevorzugt in Chalkopyrit, Sb, Bi, As, (Ag) in Sulphosalzen, und Mn in Karbonaten und Silikaten. Obwohl Sphalerit der wichtigste Träger der HT-Metalle ist, wären Chalkopyrit durchaus ein interessantes Nebenprodukt für die Metalle Sn und Ge, und Pyrrhotin für Co. Um die Ausbringung bestimmter HT-Metalle zu maximieren, sollte also die gesamte Paragenese des Erzes bekannt sein.

Die Vorkommen und Lagerstätten in der südlichen Pb-Zn Domäne des ÖSK sind im Vergleich zu anderen ostalpinen Zn-Pb Lagerstätten angereichert an In, Ag, Ga und Co, und abgereichert an As. Der Vergleich mit wichtigen Lagerstätten ähnlichen Typs weltweit belegt, dass die (bekannte) Dimension einer Lagerstätte keinen Einfluss hat auf die Verteilung der Spurenelemente in den Erzen. Eine Abschätzung des Rohstoffpotentials des ÖSK konnte nur qualitativ durchgeführt werden, da angesichts der fehlenden modernen Exploration, auf regionalem Maßstab wie auch in den meisten Lokalitäten (außer Schneeberg), existieren keine akuraten Ressourcendaten. Aus geologischer Sicht spricht vieles dafür, dass weitere nennenswerte Ressourcen in weiten Teilen des südlichen Pb-Zn Zone vorhanden sind: Die Einarbeitung der Sedimente in die „Schlingentektonik“ hat zur Folge, dass in der gesamten südlichen ÖSK Masse eine ähnliche marine Beckenarchitektur zu erwarten ist. Die Pb-Zn-Domäne des ÖSK sollte hinsichtlich seiner möglichen nichterschlossenen Zn, Pb, In und Co Ressourcen in den bedingt sicherungswürdigen Bestand von Metallvorkommen Österreichs (und Südtirol, Italien) aufgenommen werden.

# Inhalt

<b>2</b>	<b>Zusammenfassung</b>
<b>4</b>	<b>Einführung ins Projekt</b>
4	Projektverlauf
5	Erreichte Projektziele, kritische Reflexion der Aktivitäten
5	Aktivitäten im Bereich Vortragstätigkeit und Öffentlichkeitsarbeit
<b>6</b>	<b>Geowissenschaftliche Einführung</b>
6	Problemstellung, „State of the art“-Wissen, Zielsetzung
8	Zu Spurenelementanreicherungen in Sulphiden
9	Tektonogenese und Metallogenese des ÖSK im Kontext der Ostalpen
<b>10</b>	<b>Beschreibung der Erzvorkommen</b>
10	Vorkommen im Revier St. Martin-Schneeberg
10	Vorkommen im Revier Tösens
12	Vorkommen im Revier Nauders
12	Vorkommen in Revieren der Cu-Fe Domäne
<b>13</b>	<b>Analytische Methoden</b>
13	Probensatz
13	Gesamtgesteinsanalytik
13	Elektronenstrahl-Mikrosonde
13	Laser Ablation ICP-MS (MU Leoben, FAU Erlangen)
16	Kohlenstoff-, Sauerstoff Isotopie an Karbonaten
16	Strontium-Isotopie an Karbonaten
<b>17</b>	<b>Ergebnisse</b>
17	Paragenetische Sequenzen im tektonometamorphen Kontext
27	Geothermobarometrie
28	Elementarverteilung im Mikromaßstab (EMPA)
31	Laserablation ICPMS: Sphalerit
40	Laserablation ICPMS: Chalkopyrit
45	Gesamtgesteinschemie
52	Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Strontium-Isotopie von Karbonatphasen
<b>56</b>	<b>Weiterführende Datenanalyse mit Diskussion</b>
56	Probendiskriminierung mit statistischer Hauptkomponentenanalyse (PCA)
58	Element-Partitionierungen in der Paragenese
62	Kationensubstitution in metamorphen Sphalerit-Typen
<b>67</b>	<b>Zur Genese der Mineralisationen im Mineralsystemkontext</b>
67	Regionale Metall-Domänen und lokale Lithostratigraphien
68	Herkunftsmix und Proximalität
72	Karbonate und Fluorite mit Indikation für Fluid-/Stoff-Herkunft
73	Lithochemische Zonierung (primär versus sekundär)
75	Erz-Mobilisation in der Tektonometamorphen Entwicklung
<b>78</b>	<b>Faktoren der Spurenelementverteilung</b>
78	Faktor Metall-Domäne
81	Faktor Ablagerungsmillieu
83	Faktor Erzstoffbestand und -Herkunft
84	Faktor Hydrothermale Erz-Mobilisation
86	Faktor Elementpartitionierung bei hydrothermalen und metamorphen Remobilisation
<b>87</b>	<b>Vergleiche mit Lagerstätten ähnlichen Typs</b>
<b>89</b>	<b>Fazit mit Blick auf Rohstoffpotential, Geometallurgie und Exploration</b>
<b>90</b>	<b>Literatur</b>
<b>95</b>	<b>Anhangsverzeichnis</b>
95	Anhang A2: Spezielle Untersuchungen: Sphalerit-Quantifizierungstests mit $\mu$ RFA

## Teil 1: Projektaktivitäten

### Einführung ins Projekt

Auf Empfehlung der „Ad-Hoc Working Group on defining critical raw materials“ der Europäischen Kommission wird eine Reihe von seltenen Metallen als Rohstoffe eingestuft, deren Versorgung für Länder der EU in Zukunft als kritisch gilt. Zu diesen Metallen gehören unter anderen die sogenannten High Tech-Metalle (HT-Metalle) Indium (In), Germanium (Ge), und Gallium (Ga), im weiteren Sinne auch Cobalt (Co), Antimon (Sb), die z.B. in Solarpanel-Halbleiter, Licht & Optik (LCD, LED) und Speziallegierungen Anwendung finden und deren natürliches mineralisches Vorkommen in ökonomischen Konzentrationen auf wenige Lagerstättentypen beschränkt ist (Sinclair 2014). So sind Bauxit (Ga-Quelle) und Kohlenasche (Ge) aber auch Sulphide wie Sphalerit (Zinksulphid) und Chalkopyrit (Kupfereisensulphid) wichtige In- bzw. Ge-Quellen. Hinsichtlich des Potentials für diese Metalle wird im Rohstoffplan Österreichs den Kupfer-Blei-Zink Lagerstätten der Ostalpen ein sicherungswürdiger bzw. bedingt sicherungswürdiger Status zugeschrieben (Weber 2010). Obwohl die recht umfassenden petrographischen und bereichsweisen geochemischen Analysen der verschiedenen Buntmetallvorkommen zu einem akzeptablem Wissen bezüglich deren Metallogeneese geführt haben (Weber 1997), sind die Spurenelementverteilungen und deren Anreicherungsprozesse aber weitestgehend unerforscht. Ausnahme ist hier die frühe Übersichtsarbeit von Schroll (1955) sowie die moderne Studie an Erzproben aus Bleiberg und Umgebung von Henjes-Kunst (2014).

Im Zuge der GBA Mineralrohstoffinitiative wurde im 2015-2017 ein Forschungsprojekt durchgeführt, welches die wichtigen Rohstoff-Distrikte mit einem beschreibenden Ansatz untersucht (Melcher and Onuk 2018). In jenem Projekt wurden die recht zahlreichen und lokal bedeutenden Kupfer-Eisen-Blei-Zink-Vorkommen in den ostalpinen Kristalleinheiten weitestgehend ausgespart, so auch jene im Ötztal-Stubai-Kristallin (ÖSK). Das hier zusammengefasste Projekt „Das Pb-Zn-Cu-Fe-Metallsystem im Ötztal-Stubai-Kristallin: Chemische Untersuchungen zu Herkunft und Anreicherung von HT-Metallen mit einer Bewertung des ökonomischen Potentials,“ (kurz: das Projekt) wird nicht nur diese Lücke schließen, sondern auch einen Schritt weiter gehen, indem ein Modell für den Zusammenhang von Anreicherung bzw. Partitionierung von Spurenelementen in Sulphiden und der Buntmetallerz-Genese und -Metamorphose ausgearbeitet wurde. Ein solches Grundlagenwissen wird die Suche nach Sulphidgebundenen HT-Metall-Lagerstätten positiv beeinflussen. Das Projekt wurde über zwei Jahre am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Innsbruck (UIBK) durchgeführt, die Aufgaben auf 2 MSc-Studenten und die Antragsteller aufgeteilt. Analysen wurden an der UIBK und über Kollaboration mit der GBA Wien, MontanUni Leoben, und Uni Erlangen durchgeführt.

### Projektverlauf

Im Rahmen des Projekts wurden folgende Tätigkeiten, zum Teil als Studierendenausbildung in Form von MSc and BSc Arbeiten, durchgeführt.

1. Literaturarbeit, Probensichtung der Sammlungen Habil Vavtar und Diplomarbeit Ungerank/Holzmann.
2. Aufbau eines GIS-Projekts zur Übersicht der Befunde. Datensatz der GBA wurde geliefert und Vavtar-Probenlokalitäten digitalisiert.
3. Aufnahme und Petrographie der geologisch-mineralogischen Charakteristika der Pb-Zn- und Cu-Fe-Sulphidvorkommen im ÖSK.
4. Sphalerit-Analysen mit Laser ablation ICPMS mit Kollegen Peter Onuk an der MU Leoben.
5. Chalkopyrit-Analysen mit Laser ablation ICPMS mit Kollegen Patrick Nadoll und Helene Brätz an der Uni Erlangen.
6. Silikat-Analysen mit Laser ablation ICPMS mit Kollegen Prof. Christoph Hauzenberger an der Uni Graz/TU Graz
7. Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMPA) Analytik an ausgewählten Proben.
8. Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenanalysen an mit Erzen assoziiert Karbonaten (durchgeführt von Kollegen Christoph Spötl, Uni Innsbruck)
9. Strontium-Isotopenanalysen an den Karbonaten (durchgeführt von Kollegen Marcel Regeous, Uni Erlangen)
10. Gesamtgesteinsgeochemie an Erzen und Nebengesteinen (durchgeführt von Dr Hobiger, GBA)

11. Geochemische und Mineralchemische Detail-Untersuchungen an Sulphidvererzungen in der Lagerstätte Schneeberg, Südtirol (Masterarbeit Albin Volgger 2016-19).
12. Mineral-Hauptelementchemie an Silikaten und Geothermobarometrie in der Lagerstätte Schneeberg, Südtirol (Masterarbeit Patrick Gasteiner 2016-2019).
13. Ausführliche Tests des Mikro-Röntgenfluoreszenzgeräts *Bruker Tornado M4* zur Eignung für Spurenelementanalyse in Sphalerit und Petrographischen Untersuchungen an Proben der Tözens-Lagerstätte (Bachelorarbeit Lena Bodeving im Wintersemester 2016/17).
14. Petrographie zur Bestimmung geologischer, lithologischer, und mineralogischer Kontrollen der Spurenelementverteilungen in Sphaleriten (Bachelorarbeit Sebastian Haller im Sommersemester 2017).
15. EMPA-Analysen zu Entmischungstexturen in metamorphen Sphaleriten (Bachelorarbeit Christian Klein im Wintersemester 2017/18).
16. Auswertung, Zusammenführung und Interpretation der Daten, sowie Verfassung des Abschlussbericht.
17. (ausstehend) *In-situ* Sulphid S-Isotopie
18. (ausstehend) *In-situ* Sulphid-Element-Kartierung mit Nano-SIMS

### Erreichte Projektziele, kritische Reflexion der Aktivitäten

Die Kooperation mit allen Partnern verlief sehr gut. Die Laser-Ablation-Messungen in Leoben mit Dr. Onuk verliefen erfolgreich und Informationsaustausch ist aktiv. Hier warten wir noch auf eine dritte und letzte Messzeit, in der *in-situ* S-Isotope der Sulphide gemessen werden.

Durch Kooperation mit der Universität Erlangen wurde eine Laser-Ablationstudie an Chalkopyriten durchgeführt.

Die beiden MSC-Studenten Albin Volgger (Bozener Landesamt für Geologie) und Patrick Gasteiger unternahmen im Rahmen ihrer Masterarbeiten an der Uni Innsbruck Detailstudien an der Südtiroler Schneeberg Lagerstätte vor.

Kollegen von der GBA haben uns dankenswerterweise regionale GIS-Daten zukommen lassen, die die Grundlage für ÖSK-Datenbank darstellt. Die GIS-Datenbank ist im Aufbau und wird fortlaufend mit Daten gefüttert. Weiterhin hat Herr Dr. Hobiger die präzisen geochemischen Analysen durchgeführt bzw. deren Durchführung intern beauftragt.

Die ursprünglichen Kollaborationen des Projektantrags wurden weitestgehend durchgeführt. Die Analysen an der Uni Frankfurt wurden nicht durchgeführt, das dort das Lasersystem lange außer Funktion und keine ausreichende Zeit vorhanden war. Stattdessen wurden Strontium Isotope an der Uni Erlangen von Marcel Regelous an einem Thermal ionisation multicollector mass spectrometer (TIMS) durchgeführt. An der Uni Graz wurden zusätzliche Laser-Ablations ICPMS Daten an Silikaten erhoben.

Die ausstehenden *in-situ* Sulphid S-Isotopie und *in-situ* Sulphid-Element-Kartierung mit Nano-SIMS wird im Sommer 2019 durchgeführt.

### Aktivitäten im Bereich Vortragstätigkeit und Öffentlichkeitsarbeit

Im akademischen Bereich wurde ein Abstract bei der *GeoTirol* (September 2016) eingereicht und ein Poster vorgestellt. Zwei weitere Abstracts wurden für das *Bad Ischl GBA-Meeting* (Juni 2017) und die *Goldschmidt-Konferenz* (August 2017) eingereicht. Für das SGA Meeting in Glasgow, August 2019, wurde ein vierseitiger „extended abstract“ eingereicht, in dem wichtige Teilresultate des Projekts publiziert werden. Ein Abstract für die „GeoMünster“, September 2019, ist ebenso eingereicht worden.

Das durchaus große journalistische Interesse am Forschungsprojekts ist sehr positiv zu bewerten: es sind zwei *Interviews* publiziert worden, eines im Universitäts-Journal und eines in der bundesweiten Tageszeitung „Die Presse“. In beiden wurde insbesondere auf die „High-Tech“-Metall-Höflichkeit der Sulphid-Vorkommen der Region eingegangen und die Aktivitäten des Projekts beschrieben. Ein weiterer Artikel in der südtiroler Tageszeitung „Dolomiten“ wurde 2018 publiziert, er ist angelehnt an den Artikel im Universitäts-Journal, und bezieht sich vor allem auf die südtiroler Vorkommen. Kopien aller drei Artikel sind im Anhang abgelegt.

## Teil 2: Wissenschaftliche Durchführung

### Geowissenschaftliche Einführung

#### Problemstellung, „State of the art“-Wissen, Zielsetzung

Studienobjekt im Projekt sind die Pb-Zn-(Cu-Fe)-Vorkommen im Öztal-Stubai-Komplex (ÖSK oder Englisch ÖSC: Abbildung 1), die teilweise bereits in petrographischen Arbeiten behandelt worden sind (Förster 1966; Schmitz 1974; Frizzo et al. 1982; Vavtar 1988) und weitestgehend in der Beleg- und lagerstättenkundlichen Sammlung der Universität Innsbruck vorhanden sind. Das Wissen um die Metallogenie und das HT-Metallpotential im ÖSK ist unvollständig, da Daten zur Gesamtgesteinschemie, Mineral-/Sulphidchemie und Isotopengeochemie weitestgehend fehlen. Im allgemeinen werden diese Erze als metamorphisierte marin-sedimentäre Lager des SEDEX (SEdimentär-EXhalativ) bzw. SHMS (Sedimentary Hosted Massive Sulphide) Typs aufgefasst (Frizzo et al. 1982; Vavtar 1988).

Die wenigen Arbeiten an Spurenelementverteilungen in Sulphiderzen aus Österreich sind in Cerny and Schroll (1995) zusammengefasst. In einer frühen Studie von Schroll (1955) wurden Sphalerite und Galenite unter anderem aus Blei-Zink-Vorkommen im ÖSK auf Bi, Te, Sn, In, Hg, Ga, Ge und Tl analysiert. Erwähnt wurden die auffälligen In Gehalte (bis zu 0.05%) in Sphaleriten mancher Vorkommen. Erzproben und Erzkonzentrate wurden mittels „Gesamtgesteins“-Analysen gemessen. Die alten Daten (vor ca. 1995) von

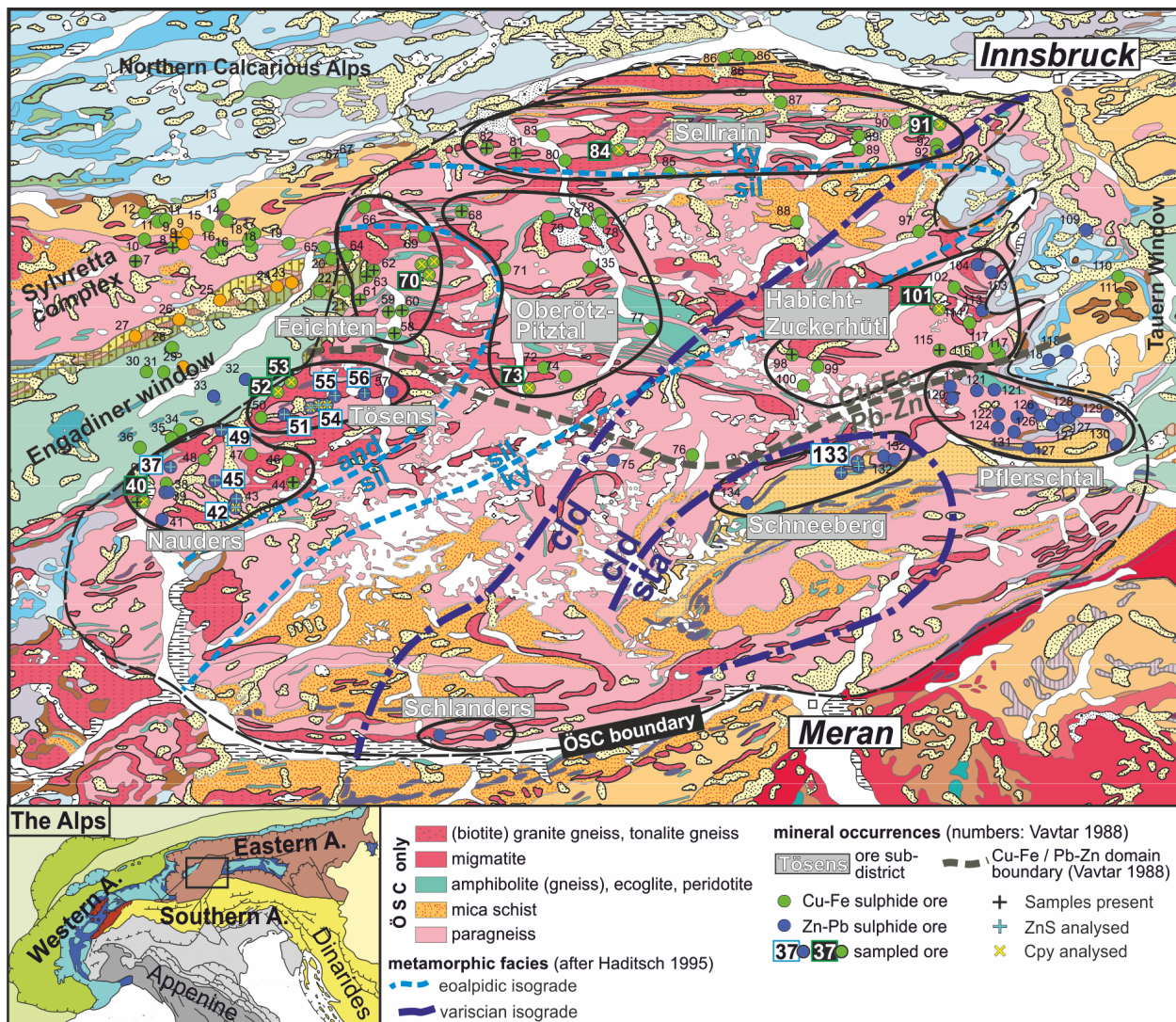


Abbildung 1: Geologische Karte des Öztal-Stubai-Kristallinblocks. Aufgezeit sind zusätzlich metamorphe Zonengrenzen (nach Haditsch 1995) und Lokalitäten der Zn-Pb und Cu-Fe Vorkommen (nach Vavtar 1988).

unsystematisch gezogenen Proben sind unvollständig und methodisch bedingt als semiquantitativ oder teilweise gar fehlerhaft zu bewerten. Somit bedarf es einer Neubewertung mit *in-situ*-Methoden wie sie in diesem Projekt angewendet wurden. Die mikroskopisch-räumlich aufgelöste Analyse von Spurenelemente mittels Laser-Ablation ICP-MS bildet die Grundlage für die genetische Interpretation und „fingerprinting“ der ÖSK-Erze.

Von den Analysen zum Metallgehalt abgesehen, wurde umfassende Gesamtgesteinsgeochemie-Analytik (Haupt-, Spuren-, sowie Seltenerden-Elemente) in Erzen des ÖSK bis dato nicht durchgeführt. Neue Daten sind erforderlich um genetische Aspekte wie die Typisierung der Erze, die primären und sekundären hydrothermalen Fluide und Fluid-Gesteinswechselwirkungen in Nebengesteinen in Abhängigkeit zur Nähe zum Erzlager zu erforschen. Insbesondere die Seltenerden-Fraktionierung kann herangezogen werden um VMS und SEDEX Erze in einem Lagerstättendistrikt zu unterscheiden (Xuexin et al. 1997).

Bisher ist das Potential der Isotopengeochemie nur unvollständig ausgeschöpft worden, da nur Schwefel- und Blei-Isotopendaten existieren (Weber 1997). Schwefel-Isotopiedaten existieren für die Erze des ÖSK (Vavtar 1988). Hier beträgt die  $d^{34}\text{S}$ -Spannweite  $-5$  und  $+5$  ‰ (normiert auf „Canon Diablo Troilite“), was auf eine magmatogene bzw. Mantel-Schwefelherkunft schließen lässt, falls eine metamorphe Homogenisierung der Sulphide des ÖSK auszuschließen wäre. Maßgeblich für eine Erhaltung primären  $d^{34}\text{S}$  ist ein geringer metamorpher Fluidfluss, der aber bisher nicht untersucht wurde. Die wenigen Pb-Isotopendaten aus Galenit- und Pyrit-Chalkopyrit-Proben von tiroler und südtiroler Pb-Zn- und Cu-Vererzungen im ÖSK zeigen ein recht homogenes Bild einer kontinentalkrustalen Metallherkunft (Niggli 1987; Weber 1997; Artioli et al. 2008). Andere traditionelle stabile und radiogene Isotopensysteme wurden noch nicht untersucht. Karbonatphasen (und Graphit) sind in den Erzparagenesen und Wirts- bzw. Umgebungsgesteinen beschrieben (Vavtar 1988), C- und O-Isotope in Karbonaten gibt es allerdings nicht. Diese sind wichtig um die Kohlenstoff-Herkunft im primäre Ablagerungsmilieu zu erforschen aber auch um metamorphen Fluidfluss nachzuweisen (Broekmans et al. 1994; Alirezai and Cameron 2001). Auch können die Temperaturabhängigkeiten der Dolomit-Kalzit-Paragenesen als Geothermometer genutzt werden. Strontium-Isotopendaten existieren nicht für die Region, obwohl diese eine genauere Interpretation der primären Stoffherkunft erlauben (Davies et al. 1998; Ma et al. 2004). Durch den Mangel an geochemischen und Isotopen Daten ist unklar, wie die Hauptvererzungstypen im Sinne von Metall- und Schwefelherkunft, Ablagerungsraum, primäre und sekundäre Fluid-Gesteinswechselwirkungen genetisch zueinander stehen.

Zudem ist die Signifikanz metamorpher Prozesse für die Sulphidmodifikation und Spurenelementverteilung bisher nicht ausreichend untersucht worden (Lockington et al. 2014), wie auch nicht zuletzt das Potential für HT-Metalle. Hypothesen die es zu untersuchen gilt, ist der mögliche VMS-SEDEX Übergang in den Einheiten und die Vergleichbarkeit mit metamorphisierten Pb-Zn±Cu±Ag Lagerstätten z. B. des „Broken-Hill-Typs“. Mit modernen Methoden wie *in-situ* Spurenelement- und Isotopenchemie können diese Fragestellungen bearbeitet und in „Mineralsystemmodelle“ (Wyborn et al. 1994; Hagemann and Cassidy 2000; McCuaig et al. 2010) eingeordnet werden. Eine umfassende Mineralsystemanalyse für die Buntmetallvorkommen im ÖSK wurde bisher nicht durchgeführt, zumal nicht im Kontext von HT-Metallen.

Um diesem Mangel an Wissen zur Erzgenese und HT-Potential Herr zu werden, wurden im Projekt folgende Aspekte untersucht: (1) Mikroskopische Bestimmung von Erzparagenesen und (hydrothermal)-metamorphen Sulphidtexturen, (2) *in-situ* Mineralchemie (Neben- und Spurenelemente) in den Haupterzbestandteilen Sphalerit (Zinkblende), und örtlich auch Chalkopyrit (Kupferkies) sowie Pyrrothin (Magnetkies), (3) Gesamtgesteinsgeochemie an ausgewählten Erzen und Nebengesteinen, (4) S-Isotopie an Sulphidphasen, und C, O, und Sr-Isotope in Karbonatphasen, (5, teilweise noch ausstehend) *in-situ* Spurenelementverteilung in metamorphen Rekristallisationsgefügen. Die Ergebnisse lassen sich in die fünf folgende Teilbereiche gliedern:

- Erweiterung der Geochemie- und Isotopen-Datenbasis von österreichischen Lagerstätten und Integration in existierende GBA-Datenbasen (IRIS). Aufbereitung der Ergebnisse im Sinne einer Initiative zur Neuauflage des „Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs“
- Neue Diskriminierung der Erzvorkommen gemäß ihrer chemischen Charakteristika.
- Entwicklung eines empirischen Modells, welches die Abhängigkeiten der Spurenelement- (insbesondere HT-Metalle) von Umgebungsvariablen wie Lithologie, Geochemie, Metamorphose, Isotopie) beschreibt.
- Entwicklung eines Genesemodells der Buntmetallvorkommen im ostalpinen ÖSK (im Mineralsystemkontext), insbesondere mit Hinblick auf HT-Metalle.

- Neubewertung der Sicherungswürdigkeit der Buntmetall-Lagerstätten und Vorkommen hinsichtlich der Ressourcenpotentiale für HT-Metalle mit Ausweisung möglicher Hoffungsgebiete mit signifikantem HT-Metallpotenzial. Entwicklung von Strategien für die Exploration in ähnlichen geologischen Provinzen, zum Beispiel in anderen Einheiten des ostalpinen Kristallin.

## Zu Spurenelementanreicherungen in Sulphiden

Die Spurenelementanalytik an Erzphasen bildet naturgemäß den Hauptbestandteil des Projekts, Spurenelementanalysen in Sulphiden erleben derzeit aus zweierlei Gründen eine Renaissance: Erstens erhofft man sich neue Erkenntnisse zur Erzgenese durch die im letzten Jahrzehnt erheblich verbesserten analytischen Möglichkeiten der *in-situ* Spurenelementanalyse (v.a. mit Sulphid-standardisierte Laserablation-ICP-MS sowie Labor- und Synchrotron-basierte Mikro-Fluoreszenzanalytik), und zweitens ist das wirtschaftliche Interesse an Sulphiderzen als potentieller Wirt für HT-Metalle erheblich gestiegen.

Herkömmliche „Bulk“-Analysen wie die Röntgenfluoreszenz oder Lösungs-ICP-MS sind adäquat für die Quantifizierungen von Spurenmetallen im Gesamtgestein bzw. Erzkonzentrat. Das HT-Potential der einzelnen Phasen (die im Bergmännischen Aufbereitungsprozess konzentriert werden können) kann nur durch *in-situ* Quantifizierung verstanden werden. Die zu erwartenden Konzentrationen für HT-Metalle in Sulphiden rangieren von einigen ppm bis mehrere 100 ppm (Cook et al. 2014). Zur *in-situ* Quantifizierung der Spurenelemente in Mineralen bedarf es aber sehr genauer Methoden mit unteren Nachweisgrenzen von ~1 ppm. Hier ist die Laserablations ICP-MS (LA-ICP-MS) die bevorzugte Methode.

Eine Reihe von *in-situ* LA-ICP-MS Arbeiten stellen die generelle Varianz der Spurengehalte in Sulphiden (namentlich Sphalerit, weniger Galenit und Chalkopyrit) verschiedener Buntmetallagerstättentypen heraus (Cook et al. 2009; Ye et al. 2011; George et al. 2015b; Frenzel et al. 2016). Basierend auf typischen Spurenkonzentrationen in diesen Erzphasen ergibt sich ein generelles Bild bezüglich der Höffigkeit von Lagerstättentypen (Frenzel et al. 2016): vor allem für Ge (weniger für Ga) zeigt sich, dass Sulphide im niedrigtemperierten „MVT-Typ“ statistisch höher angereichert sind als im eher hochtemperierten „SEDEX-“ und „VHMS-Typ“, für In ist der Fall eher umgekehrt, bzw. ohne klare Trends. *In-situ* LA-ICP-MS Analysen von George et al. (2015a) an einer Reihe von Sphalerit-Galenit-Chalkopyrit-Paragenesen zeigt, dass relative Partitionierung der meisten Spurenelemente zwischen den Erzphasen weder vom Erztyp, noch der geologischen Umgebung oder physikochemischen Bedingungen abhängig ist, sondern durch Ionenradius, Ladung und gekoppelter Substitution von staten geht. Allerdings zeigen manche Elemente (Ga, Sn, Tl) komplexere und nicht vorhersagbare Partitionierungen, die auf andere kontrollierende Faktoren hindeuten (George et al. 2015a). Sphalerit, und im Falle für In auch Chalkopyrit, stellen die bei weitem wichtigsten Wirtsminerale für die HT-Metalle Ga, Ge und In (aber auch Sn, Sb, Cd und Tl) dar, während Galenit (typischerweise Ag- und Sb-angereichert) als eher unbedeutender Wirt erscheint.

Daraus folgt, dass die Vorgänge der Spuren-Anreicherung in Erzphasen nur im Ansatz verstanden sind. Diese unterliegen komplexen Prozessen und zu unterscheiden sind (1) Metallherkunft, (2) syngenetisch- und epigenetisch-hydrothermale und (3) metamorphe Partitionierung in Mineralphasen.

(1) Zur Metallherkunft, bzw. säkularer Fraktionierung von Ge, Ga und In gibt es kaum spezifische Arbeiten. Die klassischen geochemischen Arbeiten von Taylor and McLennan (1985) zeigen, dass die kontinentale Kruste gegenüber Chondrit und Erdmantel an Ge, Ga und In angereichert ist. Das „geochemische cycling“ dieser Metalle entspricht wohl prinzipiell gesehen den chemisch verwandten Haupt- bzw. Neben-Elementen.

(2) Syngenetisch-hydrothermale Prozesse haben naturgemäß die Elementverteilungen in den als SEDEX-Typ gedeuteten Lagerstätten des ÖSK maßgeblich beeinflusst. Epigenetisch-hydrothermale Vorgänge sind in Lagerstätten wie die MVT- und Gangtypen die vorherrschende Anreicherungsmechanismen, können aber für manche als SEDEX und VHMS gedeutete Lagerstätten nicht ausgeschlossen werden, vor allem da die Metamorphose primäre Gefüge zerstört hat. Sphalerite aus rezenten hydrothermalen Rauchern zeigen eine Abhängigkeiten der Fe-Substitution von Temperatur, Schwefel- und Sauerstoff-Fugazität Keith et al. (2014) und in der Mikrosonden-Studie von Johan (1988) an Sphaleriten von rezenten Rauchern wurden komplexe Substitutionsbeziehungen von Fe, Cu, Ge und In festgestellt. Sphalerite zeigen bisweilen komplexe Wachstumszonierungen, und im Falle der Gang-Typ Zn-Ge-Ag-(Pb-Cd) Lagerstätte von Noailhac – Saint-Salvy in Frankreich, zeigt die rhythmische Bänderung variable Fe, Cd, In und Sn Konzentrationen während eine Sektorzonierung mit Cu, Ge, Ga, Sb und As angereichert ist (Belissont et al. 2014).

(3) Sulphide sind seit langen bekannt als Geothermobarometer (z.B.  $\alpha$ - $\beta$  Übergang im Chalkopyrit, Fe in Zinkblende, Cd-Austausch zwischen Galenit und Sphalerit). Es ist deshalb anzunehmen, dass in den Erzen



des ÖSK die polymetamorphen Prozesse kritisch sind für die Spurenelementverteilung. Bisher haben nur wenige Studien die Kontrolle von Metamorphismus auf Spurenmetallverteilung in Sulphiden untersucht. So hat Lockington et al. (2014) für eine Reihe von SEDEX- und VHMS-Erzen aus Norwegen und Australien gezeigt, dass die Konzentrationen der im Sphaleritgitter eingebauten Elemente Mn, Fe, Cd, In und Hg keine klare Korrelation mit den jeweiligen metamorphen Gradienten besitzt. Allerdings zeigt sich in der statistischen Auswertung von Frenzel et al. (2016), dass Ga- und Ge-Gehalte in Sphalerit mit steigendem Peakmetamorphosegrad abnehmen, während In neben Fe, Mn eher zunehmen, und zwar in einer signifikanten Weise, die von den Autoren als Ga-Ge-In-Mn-Fe-in-Sphalerit-Geothermometer bis ca 400 °C genutzt wurde.

### Tektonogenese und Metallogenese des ÖSK im Kontext der Ostalpen

Die verschiedenen Decken des ÖSK sind Einheiten des unteren Oberostalpins (Abbildung 1). Die Gesteinsfolgen setzten sich aus bimodalen Ortho- und Paragneisen zusammen, welche kalkalkalische Suiten von Basalt, Andesit, Dazit und Rhyodazit darstellen und vermutlich an einem aktiven Kontinentalrand oder in Inselbögen gebildet wurden (Ebner 1998). Obwohl spät-präkambrische/ältest paläozoische Alter vermutet werden, sind lediglich kambrische Alter nachgewiesen worden, während detritische Zirkone auf ein präkambrisches Liefergebiet der Metasedimente hinweisen (Ebner 1998). Die Einarbeitung in die kaledonische (ordovizische), variszische und eoalpidische Orogenese führte zu einem strukturell komplexen Deckenbau (samt lokaler syn-orogener Intrusionen) mit variabler metamorpher Überprägung, die niedrig- bis hochtemperatur-betont und lokal hochdruckbetont verlief (Tabelle 1).

Der polymetallische (Cu-Fe-Zn-Pb±Ag±Bi±As±Ni±Co±Sb±Au) Erzbezirk Öztal-Stubai (z.B. Tösens, Nauders, St. Martin am Schneeberg) ist von weitestgehend stratiformen Sulphidvererzungen in Paragneisen gekennzeichnet. Zwei regional separierte Hauptvererzungstypen sind markant: eine Cu-Fe dominierte Chalkopyrit-Pyrit-Pyrrhotin±Arsenopyrit±Sphalerit-Paragenese und eine Pb-Zn dominierte Sphalerit-Galenit±Chalkopyrit±Pyrit-Pyrrhotin-Paragenese (Vavtar 1988). Genetisch-diagnostische Gangminerale sind unter anderem Graphit, Fluorit, und Karbonate (Vavtar 1988). Aus ihrem lithostratigraphischen Kontext heraus sind diese Buntmetall-Lagerstätten als paläozoische, Klastika-gebundene, submarin-exhalative „SEDEX“ Lagerstätten zu beschreiben. Eine syngenetische Bildung im Zusammenhang mit tholeiitischem Basaltvulkanismus (Cu-Fe dominierend) und saurem Magmatismus (Zn-Pb dominierend) wurde postuliert (Vavtar 1988), was einen proximalen hochtemperierten „VMS“-Lagerstättentyp möglich erscheinen lässt. Diverse Ganglagerstätten unbestimmten Alters in verschiedenen Nebengesteinen stellen vermutlich syn-metamorphe Remobilisate der primären Vererzungen dar (Vavtar 1988), so auch solch exotische Mineralisationen wie das Sn-Cu-Vorkommen in Hornblendeschiefen und Kalksilikatgesteinen im Glücksgrat (Vavtar 1986).

Tabelle 1. Übersicht der metamorphen Zonen mit Einordnung der beprobten Bergbauereviere. \*ObG = Teil des Tösens Oberbergler Gangs, UbG = Teil des Tösens Unterbergler Gangs.

Pre-Variscan metamorphic fazies	Eo-Alpidic metamorphic fazies	Pb-Zn domain localities
andalusite	chlorite	<u>Nauders</u> (37-Knappental, 40-Mutzköpfe (Cu-Fe), 42-Knappenkar, 45-Tscheyjoch, 49-Sattelalpe)
		<u>Tösens</u> (51-Hochjoch ObG*, 52-Rauher Kopf (Cu-Fe), 53-Serneskopf (Cu-Fe), 54-15-Tösens ObG*, 54-16-Tösens UbG*, 55-Tauferer Spitz UbG*, 65-Sudleskopf UbG*)
sillimanite	chlorite	none?
cyanite	chlorite	none?
	chloritoid	Pflersch Ventertal
	staurolithe	<u>Schneeberg-St.Martin</u> (133-Schneeberg)

## Beschreibung der Erzvorkommen

In historischer Zeit konzentrierten sich die Hauptaktivität des (Ag-)Pb-Zn Bergbaus im Bereich des ÖSK auf drei Reviere: Schneeberg (Mair et al. 2007 und Zitate darin), Tösens und Nauders (Vavtar 1988 und Zitate darin). Durch die hohe Nachfrage nach Silber und Blei im 15. und 16. Jahrhundert erlebte die Region einen zeitweilig erheblichen Bergbau-Aufschwung. Der neue Zn Metallurgie belebte den Bergbau dann wieder im 19. Jahrhundert, und Schneeberg-St. Martin wuchs zu einem der wichtigsten Pb-Zn Produzenten Mitteleuropas (Baumgarten et al. 1998). In den 1960er Jahren erreichte die Produktion ihren Höhepunkt mit ~50kt @ ~7 Gew.% Pb und ~1,5 Gew.% Zn pro Jahr (Baumgarten et al. 1998). Die Bergbau- und Explorationsaktivitäten wurden 1952 (Tösens) und 1989 (Schneeberg) weitgehend eingestellt, eine Folge der sinkenden Rohstoffpreisen mit einhergehender Ineffizienz der Produktion. Das Nauders-Revier war im Vergleich zu Tösens und Schneeberg nicht sehr ergiebig, hier ist bis in das frühe 19. Jahrhundert nur dezentrale Klein-Produktion dokumentiert. St Martin-Schneeberg stand vor wenigen Jahren während des weltweiten „Miningbooms“ für kurze Zeit im Fokus der internationalen HT-Metall-Prospektion. Seit 1993 ist dort ein Bergbaumuseum mit Ausstellungsgalerien bei Touristen und Studierenden sehr beliebt.

### Vorkommen im Revier St. Martin-Schneeberg

Das Schneeberg-Revier im östlichen Teil des ÖSK (Abbildung 1, Nr. 133 nach Vavtar (1988)) beherbergt die mit Abstand größte Pb-Zn-Erzlagerstätte. Es ist Teil des Schneeberg-Lazzachertal-Pflerschtal Großrevier. Schneeberg ist in der amphibolitfaziellen Kyanitzone positioniert, in der keine signifikante retrograder Gefügeüberprägung beschrieben worden sind (Hoinkes et al. 1991a; Hoinkes et al. 1997; Tropper and Recheis 2003a). Umgebungsgesteine sind amphibolitfaziell geprägte Paragneise und Biotit-Granat-Glimmer-Schiefer mit lokal vorkommenden konkordanten Linsen aus Amphiboliten und Orthogneisen. Ein prominenter Lithofazies-Typ ist ein Biotit-Granat-Amphibol-Schiefer (die sogenannte „Filone-Fazies“ bzw. Gangfazies), der als Hauptwirtsgestein des Pb-Zn-(Ag)-Erzes gilt (Förster 1966; Pagel 1975; Frizzo et al. 1982). Zudem werden Muskovit-reiche Schiefer als weiterer Wirt beschrieben (siehe MSc Volgger/Gasteiger im Anhang).

Regional über die drei Bergbaureviere (Schneeberg-St. Martin, Lazzachertal und Pflerschtal) ist eine etwa 100 m mächtige erzführende Zone zu verfolgen (Mair et al. 2007; Ungerank et al. 2012). Im Bergwerk St. Martin wurden drei Erzkörper abgebaut. Sie sind mit der mäßig steilen, NNW-eintauchenden Lithostratigraphie und der metamorphen Foliation konkordant. 3D-Modellierungen zeigen, dass die drei Erzhorizonte wahrscheinlich Teile eines einzigen verfallenen Erzkörpers sind (Ungerank et al. 2012). Diskordant remobilisiertes Erz ist unbedeutend und nur kleinmaßstäblich vorhanden.

Die Hauptmineralisation besteht aus massiven Lagern aus Sphalerit-Galenit-Pyrrhotin-Chalkopyrit-Sulfosalzen mit variablen Mengen der Gangminerale Quarz-Granat-Amphibole (Amphibole im weiteren Sinne, zumeist radialfaserige Al-arme Antophyllit, Tremolit, Grunerit/Cumingtonit) und untergeordneten Kalzit, Siderit, und Dolomit. Lokal sind bis zu drei Lagen der Filone-Fazies eingeschaltet. Alle Proben stammen aus dem konkordanten Hauptkörper im Poschhausstollen. Detaillierte Erzparagenesen sind in Tabelle 2 aufgeführt und in der Petrographie beschrieben.

### Vorkommen im Revier Tösens

Das Pb-Zn-Bergbaurevier Tösens liegt neun km südöstlich der Stadt Tösens im oberen Inntal (Abbildung 1, Nr. 51, 52, 53, 54, 55, 56), und bestand aus einer (vor-)industriellen Produktionsanlage mit Untertage-mine (Nr. 54 nach Vavtar (1988)) und Aufbereitung und mehreren Klein-Abbauen. Zwei Pb-Zn-Erzhorizonte wurden ausgebeutet, der Oberbergler Gang (Tösens-ObG, 54-15) und der Unterbergler Gang (Tösens-UbG, 54-16). Beide, steil nach Süden abfallenden, bis zu drei Meter mächtigen, linsenartigen Erzkörper liegen etwa 400 m voneinander entfernt und können entlang ihres E-W-Streichen für 3,5 km (ObG) und 6 km (UbG) verfolgt werden. Das Vorkommen am Hochjoch (51) stellt eine westliche Erweiterung des ObG dar, während die Vorkommen am Tauferer Spitz (55) und am Sudleskopf (56) östliche Erweiterungen des UbG sind (Vavtar 1988). Diese Vorkommen wurden artisional abgebaut.

Die lokale Geologie der Tösens-Mine wurde 1950 in einem unveröffentlichten Bericht von Hiessleitner und Clar beschrieben (zusammengefasst in Vavtar (1988), Riss und Detailkarten veröffentlicht in Weber (1997)). Nebengesteine sind feinkörnige Quarz-Sericit-Muskovit-Schiefer, die retrograd grünschieferfaziell überprägte Glimmerschiefer darstellen. Ein mafischer Gang („Diabas“) mit einer Epidot-Zoisit-reichen Grünschieferfazies-Paragenese liegt bereichsweise parallel zum ObG und UbG. Innerhalb des retrograden Glimmerschieferpakets liegen Orthogneislinsen (Augen-, Flaser-, Hellglimmergneise), und zwar sowohl nördlich als auch südlich der Erzkörper. Die Erzkörper sind strukturell konkordant zu den Nebengesteinen.

Die Mineralisationen sind durch Sphalerit-Galenit-Pyrit-Chalkopyrit ( $\pm$ Arsenopyrit-Pyrrhotin-Sulfosal-

Tabelle 2. Überblick der Charakteristika der Lagerstätten/Vorkommen und Probensatz.

no	samples	occurrence/ deposit	Metall- assoc.	P/T (eoalpi- ne)	distal country rocks	proximal country rock	gangue para- genesis	sulfide paragenesis
37	27a; 27d; 27g; 27h; 27j1; 27k2; 27m	Nauders- Knappental	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss, triassic dolomite (tectonic schuppe)	phyllonitic gneissic schists (ser + qz + fsp/ser + chl + ru + ant ± mu ± ep ± bt ± gra)	fl-cal-qz	+++sph, +++gal (+po, +py, +cpy, +mrc +ttr/tnt +apy +cv)
40	35a; 35c	Nauders- Mutzköpfe	Cu-Fe	and (<cld)	paragneiss, minor carbonate- layers	graphite-rich phyllonitic gneissic schists (qz + ser ± chl ± gra ± plg/ser ± rut ± ant)	qz±ba± id	+++cpy, +py, +po, +apy, mak, ±sph, ±gal, ±bul, ±bur, ±ttr/tnt, ±ger, ±wis, ±wig, ±wit, ±cob, ±cv, ±dig
42	12b; 12e; 32b; 32d1	Nauders- Knappenkar	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss, minor biotite-schist	phyllonitic gneissic schists qz + ser ± chl ± plg/ser ± rut ± ant ± gra	cal- qz±dol	+++sph, +++gal (+py, +cpy +po +ttr/tnt +apy +cv)
45	29d; 29f; 29h	Nauders- Tschejoch	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	phyllonitic gneissic schists (qz + ser + mu ± plg ± bt ± chl ± tur ± mnz ± rut ± ant ± gra)	dol-qz- cal	+++gal, +++sph, (+cpy, +py, +po, +ttr/tnt, +cv)
49	24d; 24f; 24L	Nauders- Sattalalpe	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	phyllonitic gneissic schists (qz + ser + plg ± rut ± ant ± mu ± gra)	fl-cal-qz	+++gal, +++sph, +py, +po, +apy (+cpy, +mrc)
51	19a1; 19b1; 19b2	Tösens-Hochjoch (ObG)	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	phyllonitic gneissic schists plg + qz + bt + mu + ser ± chl ± rut ± ant ± gra	dol-qz	+++gal, +++sph, +py, +po, +cpy +ttr/tnt)
52	20a	Tösens-Rauher Kopf	Cu-Fe	and (<cld)	paragneiss, amphibolite	mylonitic to phyllonitic quartz- felspar-sericite-muscovite schists (qz + ser + mu ± plg ± bt ± chl)	qz	+++apy, +cpy, +py, ±po
53	18a; 18e	Tösens- Serneskopf	Cu-Fe	and (<cld)	paragneiss, orthogneiss	quartzitic calcitmarble	qz-cc	+++apy, +cpy, +po, ±py, ±wis, ±sph, ±gal, ±cob, ±Au
54-15	15a2; 15L; 15r2; 15t; 15c4; 15f3; 15k1; 15n; 15z; 15h	Tösens-ObG matrix	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss, amphibolites (metadiabas)	mylonitic to phyllonitic quartz- sericite-muscovite schist (qz + ser + mu ± plg ± bt ± chl ± rut ± ant ± gra ± tur ± mnz)	dol-qz	+++sph, +++gal, +py, +cpy (+apy, +po, +ttr/tnt, +bul, +jam, +bur, +pyr, ±mrc ± ull, ±cob, ±cv, ±dig)
54-16	16a2; 16d1; 16e; 16f; 16h;	Tösens-UbG	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	phyllonitic gneissic schists (qz + ser + mu ± plg ± bt ± chl ± rut ± ant ± gra ± tur ± mnz)	dol-qz- cal	+++sph, +++gal, +py, +cpy (+apy, +po, +ttr/tnt, +bul, +jam, +bur, +pyr, ±mrc ± ull, ±cob, ±cv, ±dig)
55	13a1; 13a2	Tösens-Taufferer Spitz (UbG)	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	n.d.	dol-qz	gal, cpy, py,
56	12e	Tösens-Sudelskopf (UbG)	Pb-Zn	and (<cld)	paragneiss	phyllonitic gneissic schists (qz + ser + mu + plgser + ant + rut ± chl ± ap ± gra)	dol-qz- cal	+++gal, +py, (+cpy, +apy, +po, +sph, +bul, +ttr/tnt, +bur, +mrc, +cv)
133 (various )	20a; 20b; S2; S3; S5; S7; S9	Schneeberg-St. Martin (various)	Pb-Zn	cy (st)	paragneiss	paragneiss and two-mica schists (qz + plg + bt + ms + grt),	amphib oles-sid- cal-dol- qz	+++sph, +++gal, +po, +cpy, (+py, +apy, +mg, +pyr, +Ag-ttr, +dys), locally +++ttr, +men
133 (Poschh aus)	VP01 to VP59	Schneeberg-St. Martin (Poschhausstollen)	Pb-Zn	cy (st)	paragneiss	two-mica schists (qz + plg + bt + ms + grt),	sid-cal- dol-qz	+++sph, +++gal, +po, +cpy, (+py, +apy, +mg, +pyr, +Ag-ttr, +dys), locally +++ttr, +men
70	50L	Feichten-Krummer See	Cu-Fe	and (<cld)	paragneiss	amphibolite	qz	n.d.
73	46b; 46c	Oberörtz/Pitztal- Plangeross	Cu-Fe	sil (<cld)	paragneiss	graphite-rich micaschist (sc, mu, plag, gra, rut, ant, tit, Kfsp, chl, ep)	qz	+++po, +cpy, +py, ±apy, ±cob, ±mar, ±gal, ±sph
84	43m	Sellrein-Wörgetal	Cu-Fe	cy (<cld)	paragneiss	quartzite	qz-cal	+++apy, +py, +sph, +cpy, ±po, ±mar, ±gal, ±ttr/tnt, ±cub, ±mac, ±Au, ±dig, ±cov
91	91c	Sellrein- Knappenhof	Cu-Fe	cy (<cld)	paragneiss	apatite-rich quartzite (qz + ap + sc + mu, ±gra, ±rut, ±ant, ±gra)	qz-ap	+++cpy, +po, +py, ±apy, ±sph, ±mar, ±gal, ±mac, ±wis, ±bra
101	47f; 47i	Habicht/Zuckerhüt l-Glücksgrat	Cu-Fe	cy (<cld)	paragneiss	amphibolite (hbl, ep, zoi, kzo, gra, plag, bi, chl, qz, cal), calcsilicate rock (prx, gra, cc, qz, hbl, ep, kzo)	qz-cal- gar-epi- zoi	+++cpy, +bor, +sph, ±gal, ±wis, ±hxda, ±cas, ±ida, ±cob, ±dig, ±cov, ±py, ±po, ±mar, ±cub, ±mac, ±ttr/tnt, ±maw, ±wit, ±wig, ±mag, ±hem, ±mah, ±Au

ze-Co-Sulphide) gekennzeichnet und liegen in Gängen-, Brekzien- und disseminiert in Wirtsgesteinen vor. Die Erzkörper ObG und UbG scheinen sich in Stil und Mineralogie zu ähneln (Vavtar 1988), allerdings repräsentieren die vorliegenden UbG-Proben ausschließlich den Brekzien-Typ. Der Pb-Zn-Erz Probensatz (Tabelle 2) aus dem Bezirk Tösens umfasst diejenigen von 54-Tösens-ObG, 54-Tösens-UbG, 51-Hochjoch-ObG, 55-Tauberer Spitz-UbG und 56-Sudleskopf-UbG.

Die beiden beprobten Vorkommen Rauher Kopf (52) und Serneskopf (53) stellen untergeordnete Cu-Fe-Vererzungen im Tösensrevier dar (Vavtar 1988). Das Rauher Kopfes Vorkommen wurde in einem teilweise noch befahrbarer Stollen entlang eines Diabas-Lagerganges angeschlagen. Das Arsenkies-Kupferkies-Pyrit±Pyrrhotin Erz kommt als dünner, quarzitischer Lagergang im Epidot-Titanit-führenden Quarz-Feldspat-Sericit-Muskovit-Schiefer (mylonitisierter Muskovitgranitgneis) vor. Auch das Vorkommen am Serneskopf (Tabelle 2) wurde vormals per Stollen angeschlagen. Wirtsgestein ist ein quarzitischer Calcitmarmor, der linsenförmig in einem Orthogneis lagert. Die Vererzung ist wenige dm mächtig, lagerförmig und stratiform, wobei lokal diskordante Mobilisate bzw. Imprägnationen vorkommen (Vavtar 1988).

### Vorkommen im Revier Nauders

Das Nauders Revier liegt wenige Kilometer südwestlich des Tösens Revier. In Knappenkar (42) und Tscheyjoch (45) befinden sich alte Schächte und Aufbereitungsanlagen aus dem 19. Jahrhundert (Vavtar 1988). Alte Erkundungsarbeiten sind vom Knappental (37) und Sattelalpe (49) bekannt. Der geologische Zusammenhang der Vorkommen ist aufgrund der regionalen „Schlingentektonik“, die durch steile regionale Faltenachsen und eine variable Orientierung steiler Foliationen gekennzeichnet ist, nicht eindeutig. Nebengesteine sind in allen Fällen mylonitische Gneise und Glimmerschiefer, die lokal reich an Biotit sind. Wirtsgesteine sind feinkörnige Rutil-, Anatas- und Graphit-führende phyllonitische Quarz-Sericit-Schiefer (Tabelle 2). Diese sogenannten „Sphalerit-Phyllonite“ (Vavtar 1988) zeigen eine Sphalerit - Galenit ± Pyrrhotin ± Pyrit ± Chalkopyrit Paragenese, die entweder in der Phyllonit-Matrix oder in konkordant eingelagerten Calcit-Quarz-Gängchen (42-Knappenkar) bzw. Calcit-Fluorit-Quarz-Gängchen (37-Knappental und 49-Sattelalpe) vorkommt. In 45-Tscheyjoch kommt Erz als Brekzienzement-Remobilisat in brüchig deformierten massiven Dolomit/Ankerit-Quarz-Linsen vor.

Während die vier genannten Vorkommen Pb-Zn Assoziationen beinhalten, stellt das Vorkommen am Mutzköpfe (40) eine spezielle Cu-Fe Vererzung dar, die hier ehemals in recht ausgedehnten Bergbauen artinsal gefördert wurde (Vavtar 1988). Zwei lagerförmige, konkordant zu den variszischen Strukturen verlaufende Erzhorizonte mit Quarz ± Baryt ± (Mg) Siderit ± (Fe) Magnesit sind vorhanden. Das phyllonitische Nebengestein beinhaltet einige Karbonatlagen. Die Makro- und Mikrogefüge deuten auf eine lagerartige, an quarzitisches Lagen gebundene Metallansammlung mit lokalen Mobilisaten, insbesondere der Eisenkarbonate und teilweise auch von Chalkopyrit.

### Vorkommen in Revieren der Cu-Fe Domäne

Eine Reihe von Cu-Fe Vorkommen sind für das Projekt beprobt worden, Es handelt sich um Krummer See (70) im Feichen-Revier, Plangeross (73) im Pitztal/Ötztal-Revier, Wörgetal (84) und Knappenhof (91) im Sellrain-Revier, und Glücksgrat (101) im Revier am Habicht (Abbildung 1, Tabelle 2).

Bergbauen am Krummer See sollen zeitweise Au und Ag-haltige Sulphide gefördert haben. Chalkopyrit-haltiges Erz ist mit Amphibolit assoziiert (Vavtar 1988). Erzmineralparagenese ist mit Quarz assoziiert und liegt konkordant in graphitischem Schiefergneis. Das Erzgefüge ist lagig, S-parallel, und ~30 cm mächtig.

Die Vererzungen bei Plangeross im Pitztal/Ötztal-Revier beinhaltet vor allem Magnetkies, Kupferkies, und Pyrit. Lagerart ist Quarz, das Nebengestein ist ein E-W-streichender, steil nach S einfallender, graphitischer Schiefergneis. Eine Folge der metamorphen Überprägung sind lokal begrenzte, diskordante Lösungs-umlagerungen.

Im Wörgetal-Schartl befinden sich teilweise verbrochene Stollen und ein Scheideplatz mit Resten verfallener Knappenhütten (Vavtar 1988). Hier existierte im 15. und 16. Jahrhundert ein ausgedehnter und bedeutender Bergbau. Die Arsenkies-Pyrit-Zinkblende-Kupferkies-Vererzung tritt feinlagig angereichert in einem 2-3 m mächtigen Quarzit±Calcitlager auf, welches mit dem Biotitplagioklasgneis die gleichen metamorphen und mechanischen Überprägungen erfahren hat (Vavtar 1988).

Das nahe des Knappenhofs am Osterberg bei Axams 1628 bis 1811 gewonnen Chalkopyrit-Pyrrhotin-Pyrit-Erz soll in Brixlegg verhüttet worden sein (Vavtar 1988). Die Vererzung liegt als Nester neben Quarzit und Apatit vor. Der hohe Apatitgehalt ebenso wie vorhandener Graphit im quarzitisches Nebengestein liefern Hinweise auf eine sedimentäre Abstammung des Nebengesteins (Vavtar 1988).

An der E-Flanke des Glücksgrates tritt eine erzführende Hornblendeschieferlinse auf, die stoffkonkordant in Biotitplagioklasgneis auftritt (Vavtar 1988). Daneben ist auch Kalksilikatfels vererzt. Lokal sind Stoffmobilisate in den umgebenden Biotitplagioklasgneis hinein festzustellen.

## Analytische Methoden

### Probensatz

Der Probensatz (n=62) ist eine repräsentative Auswahl von 18 Vorkommen im ÖSK, darunter kommen 13 aus der Pb-Zn (mit drei untergeordneten Cu-Fe Vorkommen) und 5 aus der Cu-Fe Dömane. Der *Digital-Anhang 1.1* ist eine Tabelle mit den ausführlichen Probencharakteristika. Neben diesen regionalen Proben, gibt es einen Masterarbeits-Probensatz aus dem Schneeberger Poschhausstollen (MSc Gasteiger & Volgger, *Digital-Anhang 3.1*). Dieser umfasst ca 50 Proben, die orientiert und exakt lokalisiert entnommen wurden um eine laterale (entlang des Haupterzlagers) und transversale (mit Entfernung zum Lager, quer zur Lithostratigraphie) Erzbeschreibung zu ermöglichen.

### Gesamtgesteinsanalytik

(*Information und Text Peter Hobiger, GBA*). Die Gesteine wurden an der Uni Innsbruck mit dem Backenbrecher zerkleinert, danach gesplittet und an der GBA mit einer Scheibenschwingmühle (Achatmühle) analysefein gemahlen. Für die chemische Analyse wurden in einem ersten Schritt an den analysenfeinen, lufttrockenen Proben der Trocknungs- (bei 110 °C) und Glühverlust (bei 1000 °C) ermittelt. Zur Bestimmung von C und S wurde eine Verbrennungsanalyse mit anschließender Infrarot-Detektion der entstehenden Gase mittels Lecomat CS-200 (Fa. Leco) durchgeführt. Der Aufschluss und die Endbestimmung mittels ICP-MS wurde folgendes Verfahren angewandt: 100 mg analysenfeine Probe wurden befeuchtet und mit 2 ml HNO<sub>3</sub> (65%), 2 ml HClO<sub>4</sub> (60%) und 3 ml HF (40%) fast zur Trockene in Teflonschalen eingedampft. Im Anschluss wird der Rückstand noch 2 Mal mit je 5 ml HNO<sub>3</sub> (65%) abgeraucht, den Rückstand mit 0,5 ml HNO<sub>3</sub> (65%) gelöst und mit H<sub>2</sub>O auf 50 ml aufgefüllt. Dieser Aufschluss wird pro Probe je 2 Mal durchgeführt. Die resultierende Lösung der Probe ist die Stammlösung zur Bestimmung der Elementgehalte mittels ICP-MS. Die Bestimmung der einzelnen Parameter erfolgt mit dem ICP-MS 7500 (Agilent).

Zur Qualitätssicherung werden zertifizierte Standard analog den Proben behandelt und jeweils Mehrfachmessungen durchgeführt. Zusätzlich wird die Stammlösung für die Messung am ICP-MS in unterschiedlichen Verdünnungen gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels interner Kalibrierungsmethoden.

### Elektronenstrahl-Mikrosonde

(*Text: nach MSc Gasteiger*). Für die Proben wurde eine Mikrosonde (EPMA) vom Typ „JEOL 8100 Superprobe“ verwendet. Die EPMA basiert auf die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl der Geräte-Kathode und den Atomen der Probe. Aus dieser Interaktion entstehen charakteristische Röntgenstrahlen, die für jedes Element typische Wellenlängen aufweisen. Die entstehenden Signale können entweder nach ihrer Wellenlänge (wellenlängendispersiv, WDS) bzw. nach ihrer Energie (energiedispersiv, EDS) unterschieden werden. Durch Kalibration lässt sich die Konzentration des untersuchten Elements mit der Intensität der Strahlung korrelieren. Die Verwendung eines energiedispersiven Detektors ermöglicht im Unterschied zu einem wellenlängendispersiven eine sehr rasche Identifikation der Elemente. Die meisten Messungen erfolgten wellenlängendispersiv und vor jeder Messreihe erfolgte die Messung eines Standards. Dabei dienen Minerale welche eine ähnliche Konzentration des zu untersuchenden Elements, sowie eine ähnliche Matrix aufweisen. Mit der verwendeten Elektronenmikrostrahlsonde ist es zum anderen auch möglich Element-Röntgenverteilungsbilder (X-ray mappings) durchzuführen. Damit kann man die räumliche Verteilung eines Elements bildlich darstellen. Detaillierte Information zur WDS siehe Anhang 3 (*MSc Gasteiger & Volgger*).

### Laser Ablation ICP-MS (MU Leoben, FAU Erlangen)

#### Messmethodik Leoben (für Sphalerit und Pyrrhotin)

Haupt- und Spurenelementgehalte von Sphalerit und Pyrrhotin wurden an der MU Leoben gemessen. Am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben (Österreich) wird mit einem Nd:YAG 213 nm Nanosecond Laser-Ablationssystem von New Wave Research (NWR 213) gemessen, das mit einer TV2-Ablationszelle, die mit einem Agilent 8800-Dreifach-Quadrupol Massenspektrometer (QQQ-ICP-

MS) gekoppelt ist. Die LA-QQQ-ICP-MS wurde für eine maximale Empfindlichkeit auf Isotopen mittlerer Masse optimiert. Die Erzeugung von molekularen Oxidspezies und doppelt geladenen Spezies wurde unter Verwendung des NIST-Standard-Referenzmaterials NIST 612 als Referenzmaterial auf einem Niveau unter 0,3% gehalten. Die Laserablation wurde in reiner Heliumatmosphäre (750 ml/min) durchgeführt, die Laserstrahlgröße betrug 80 µm mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz und einer Laserenergiegedichte von 2 J/cm<sup>2</sup>. Das Aerosol-He-Gemisch aus der Ablationszelle wurde innerhalb einer Glaskolbensignallättungsvorrichtung mit 0,9 l/min Ar verdünnt (Günther and Heinrich 1999). Jede Analyse wurde mit sequentiellem „Peak-Hopping“ durchgeführt mit periodischen Messzeiten pro Isotop in Abhängigkeit vom Massenanteil zwischen 10 und 50 ms. Die Analysezeit für jede Probe betrug 120 Sekunden, 30 Sekunden zum Messen des Hintergrunds und Aufwärmen des Lasers mit geschlossener Öffnung, 60 Sekunden Analyse bei eingeschaltetem Laser und 30 Sekunden Auswaschzeit mit geschlossener Öffnung. Die folgenden Isotope wurden zur Quantifizierung der Elementkonzentrationen verwendet: <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>71</sup>Ga, <sup>74</sup>Ge, <sup>75</sup>As, <sup>82</sup>Se, <sup>95</sup>Mo, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>115</sup>In, <sup>118</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb, <sup>209</sup>Bi, <sup>210</sup>Hg. Zusätzlich wurden <sup>27</sup>Al, <sup>28</sup>Si, and <sup>44</sup>Ca gemessen, um die Wirkung von Silikat- und Carbonat-Einschlüssen in den Spektren zu bestimmen. Zur Quantifizierung der Sphalerite wurde das matrixangepaßte MUL-ZnS 1-Referenzmaterial (Primärstandard) aus Sinterpulver-Pellets (Onuk et al. 2016) und zur Qualitätskontrolle (Sekundärstandard) das aus USGS-Pulver gepresste PolySulphid-Referenzmaterial MASS-1 (Wilson et al. 2002) wiederholt mitgemessen. Die Hg-Konzentration wurde mit MASS-1 quantifiziert, da MUL-ZnS 1 kein Hg enthält. Sphalerit zeigt stets stöchiometrische Schwefelkonzentrationen (33 Gew.%) daher wurde Schwefel als interner Standard verwendet. Für Pyrrothin wurde zunächst ein S-Gehalt von 37 Gew.% angenommen und nachträglich basierend auf den EMPA Daten für S korrigiert.

### **Messmethodik Erlangen (für Chalkopyrit)**

Die Chalkopyrite wurden an der FAU Erlangen mit einem UP193FX von New Wave Research, gekoppelt an einem Agilent 7500c Plasma power 1280W ICP-MS gemessen. Das Trägergas war ein He-Ar Gemisch (0,5 L/min und 1,15 L/min). Ablation erfolgte mit einer 17Hz Wiederholhlfrequenz bei einer Laserenergie von 20.56 GW/cm<sup>2</sup> und einer Laserenergiegedichte von 2,83 J/cm. Die Messpunktdurchmesser betrug 35µm. Jede Analyse wurde mit sequentiellem „Peak-Hopping“ durchgeführt mit periodischen Messzeiten pro Isotop. Die Analysezeit für jede Probe betrug 120 Sekunden, 20 Sekunden zum Messen des Hintergrunds und Aufwärmen des Lasers mit geschlossener Öffnung, 23 Sekunden Analyse bei eingeschaltetem Laser und 30 Sekunden Auswaschzeit mit geschlossener Öffnung. Die folgenden Isotope wurden zur Quantifizierung der Elementkonzentrationen verwendet: <sup>24</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>44</sup>Ca, <sup>57</sup>Fe mit jeweils 10msec Messzeit pro Zyklus und <sup>31</sup>P, <sup>47</sup>Ti, <sup>49</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>74</sup>Ge, <sup>75</sup>As, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>95</sup>Mo, <sup>118</sup>Sn, <sup>137</sup>Ba, <sup>182</sup>W, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U mit jeweils 25msec Messzeit pro Zyklus. Zur Quantifizierung wurde MASS-1 (Wilson et al. 2002) wiederholt mitgemessen und GSE1G (USGS) sowie MUL-ZnS 1 als Sekundärstandards zur Qualitätskontrolle. Der interne Standard ist Fe, da der MASS-1 S Gehalt nicht homogen ist.

### **Messmethodik Graz (für Silikate und Gahnit)**

Die Silikate (Glimmer, Granat, Amphibole) und Gahnit wurden an der Uni Graz mit einem UP193FX von New Wave Research, gekoppelt an einem Agilent 7500c Plasma power 1280W ICP-MS gemessen. Das Trägergas war ein He-Ar Gemisch (0,5 L/min und 1,15 L/min). Ablation erfolgte mit einer 17Hz Wiederholhlfrequenz bei einer Laserenergie von 20.56 GW/cm<sup>2</sup> und einer Laserenergiegedichte von 2,83 J/cm.

### **Datenreduktion**

Die Datenintegration wurde in Leoben mit der Software Lolite V3.1 durchgeführt (Paton et al. 2011) und in Erlangen und Graz mit GLITTER 4.4.4 (Van Achterbergh et al. 2000). Für beide Programme gilt die gleiche Herangehensweise. Die Rohdaten für jede Punktanalyse wurden als Spektrum für die Hauptelemente dargestellt und die Integrationszeiten für Hintergrund- und Probensignal („region of interest“, ROI) ausgewählt. Es wurden ROIs entfernt, bei denen die Zn- oder S-Spektrumlinie von glatten Horizontalen abweicht, darunter fallen Oberflächenverunreinigungen in den ersten Ablationssekunden, das „Durchschießen“ des beprobten Sulphides in ein andere Phase, und störende Mineraleinschlüsse. Die hintergrundkorrigierten Signalintensitäten innerhalb der ROIS bilden die Grundlage für die Bestimmung von  $C^{S_{ij}}$ , also der Konzentration C eines Elements i in der Probe Sa mit der folgenden Formel:

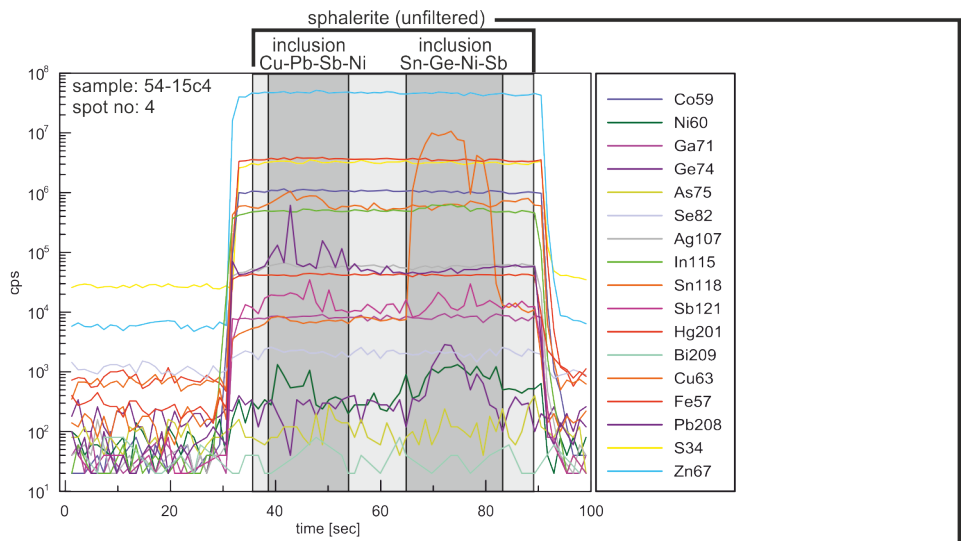
$$C_{2s}^i = C_{2s}^{12} \times \frac{I_{2s}^{12}}{I_{2s}^i} \times \frac{C_g^{12}}{C_g^i} \times \frac{I_g^i}{I_g^{12}}$$

wobei  $C^{s_a}IS$  die Konzentration des internen Standardelements in der Probe ist,  $I^{s_a}i / I^{s_a}IS$  ist das Verhältnis der Signalintensitäten (in counts per second, cps) des Elements i zu dem internen Standardelement in der Probe,  $C^{R_i} / C^{R}IS$  das Verhältnis der Konzentrationen des Elements i zur Konzentration des internen Standards im Referenzstandard, und  $I^{R}IS / I^{R}i$  ist das Verhältnis der hintergrundkorrigierten Signalintensitäten (cps) des internen Standardelements zu dem Element i im Referenzstandard.

Konzentration sind in ppm dargestellt, Fehler für Einzelmessungen als 1 sigma, die unteren Nachweisgrenzen (LoD, bei 99% (3 Sigma) Konfidenz via Poisson Zählstatistik  $LoD = 2.3 * \sqrt{(2B)}$ , wobei B = total counts in background intervall ist.

Die Datenreduktion umfasst zwei Schritte, die zu zwei verschiedenen Datensätzen führen (gefiltert und ungefiltert). In einem ersten Schritt wird ein Datensatz mit allen „ungefilterten“ Analysen für jedes Ablationsprobe erstellt. Ungefiltert bedeutet, dass kleine mitgemessenen Einschlüsse (Zn- und S-Spektren weichen hier nicht von der glatten, horizontalen Linie ab) in der Probe Teil der Daten bleiben. Ungefilterte Daten, die von Einschlüssen betroffen sind, wurden gekennzeichnet. Die Kenntnis der Einschlüsse und ihrer Auswirkungen auf Spurenelemente ist für das Verständnis von Sulphid-Ausscheidung und -Modifikation von entscheidender Bedeutung.

In einem zweiten Schritt wird ein alternativer Datensatz erstellt, der auf gefilterte Analysen basiert und in Form von Durchschnittswerten (Median) und Standardabweichungen für jede Probe vorliegt. Filterung basiert auf einer detaillierten Untersuchung der Ablationsspektren, um diejenigen Elemente auszugrenzen, die von festen Einschlüssen betroffen sind und daher nicht repräsentativ für die Sphalerit-Festlösungsschemie sind. Ein Beispiel für diese Erfassung von Einschlüssen und deren Behandlung ist in Abbildung 2 dargestellt. Die „gefilterte“ Sphaleritstatistik beruht auf der Tatsache, dass die Sphalerit-Festlösungsschemie innerhalb jeder Probe konsistent ist. Hinweis auf Einschlüsse ist eine deutliche bauchige Abweichung vom glatten, horizontalen Spektrum. Bei dichten Pyrrhotit- oder Chalkopyrit- „Krankheiten“ oder durchdringenden Galenit entlang der Korngrenzen sind die Fe-, Cu- oder Pb-Konzentrationen von „gefiltertem“ Sphale-



spot (unfiltered)	spot																	
	Fe_pct	Cd	Se	Hg	Cr	In	Co	Ga	Mn	Ge	Ni	Ag	Sn	Cu	Sb	Pb	As	Bi
1	4.88	2009.0	17.90	619.00	0.41	144.10	358.80	13.43	67.30	0.95	0.25	71.80	126.00	4020.00	49.00	133.10	0.12	0.005
2	5.30	1963.0	19.50	598.30	0.42	119.40	395.60	11.91	68.65	0.02	0.55	28.58	2.21	380.10	4.41	36.70	0.05	0.005
3	5.29	2036.0	19.20	601.10	0.49	78.90	408.90	7.62	66.70	0.04	0.27	35.23	4.46	465.00	7.92	27.27	0.05	0.005
4	5.31	2047.0	18.30	616.50	0.46	87.60	407.00	5.42	58.69	0.17	0.78	28.06	1300.00	488.00	9.45	29.10	0.03	0.005
5	5.24	2035.0	17.30	616.00	0.40	84.90	409.90	7.69	59.40	0.23	0.69	28.65	5.20	1446.00	5.85	27.49	0.03	0.005
6	5.09	2039.0	17.10	603.00	0.56	84.30	399.50	4.29	47.88	0.09	0.68	37.28	6.71	1320.00	30.70	440.00	0.22	0.005
7	5.22	2082.0	19.10	598.00	0.43	72.90	396.00	11.92	57.80	0.03	0.16	26.73	2.83	1985.00	6.05	28.90	0.02	0.005
8	5.03	2095.0	17.30	587.70	0.54	67.93	396.10	7.11	51.36	0.08	0.26	39.03	5.48	1947.00	7.29	81.60	0.08	0.005
9	5.00	2087.0	17.30	589.00	1.89	72.00	413.00	7.20	29.10	0.41	2.50	61.40	15.92	2680.00	58.70	1490.00	10.30	0.010
10	4.98	2079.0	15.40	585.00	0.45	73.90	405.20	10.48	43.92	0.01	0.54	42.00	5.84	2920.00	16.70	78.90	0.09	0.005
mean (unfiltered)	5.13	2047.20	17.84	601.36	0.60	88.59	399.00	8.71	55.08	0.20	0.67	39.88	147.47	1765.11	19.61	237.31	1.10	0.01
median (filtered)	5.13	2047.20	17.84	601.36	0.60	88.59	399.00	8.71	55.08	0.11	0.43	33.20	4.68	422.55	6.30	40.39	0.07	0.01
1σ (filtered)	0.15	38.71	1.17	11.77	0.43	23.07	14.70	2.89	11.72	0.12	0.65	5.51	1.51	46.40	1.62	19.53	0.06	0.00

Abbildung 2: Beispiel der Reduktion der Laserablations Daten. Das Ergebnis ist ein gefilterter Datensatz (filtered) bestehend aus Medianwerten für jede Probe.

rit durch diese Einschlüsse beeinflusst. Hier werden die Minima der Fe-, Cu- bzw. Pb-Konzentrationen für den „gefilterten“ Datensatz verwendet und die Daten entsprechend gekennzeichnet.

### Qualitätskontrolle

Basierend auf der Homogenität von MUL-Zn-1 und der Einhaltug des analytischen Prozedur von Onuk et al. (2016), wurde ein relativer Analysefehler von ~1 bis max. 10% für alle Elemente ermittelt. Elemente mit hohem Massenanteil (Fe, Cd, Cu, Pb, Mn) weisen geringe Fehler auf. Dementsprechend ist die Datenqualität von Sphalerit-Spurenmetallen sehr gut: Die Kontrolldaten von MASS-1 (Wilson et al. 2002) liegen für fast alle Elemente im 95% Vertrauensbereich ( $2\sigma$ ) der in GEOREM veröffentlichten Daten (Jochum et al. 2005). Ausnahmen sind Pb und Bi, die beide niedriger als die  $2\sigma$ -Grenze sind, und Hg, das nicht kontrolliert wurde, da mittels MASS-1 quantifiziert. Da Hg nicht kontrolliert wurde, liegt der Schwerpunkt der Interpretation auf relative Varianzen innerhalb des Datensatzes. Daten für Mo, V und Tl werden nicht angegeben, da diese selten die untere Quantifizierbarkeitsgrenze von 0,05 ppm überschreiten.

### Kohlenstoff-, Sauerstoff Isotopie an Karbonaten

Stabile Isotopenanalysen wurden sowohl an Calciten als auch an Dolomiten durchgeführt. Calcit- und Dolomitproben wurden mit einem Zahnbohrer aus den Proben gebohrt. Karbonatpulver wurde dann mit konzentrierter Phosphorsäure bei 72 °C (Calcit) bzw. 90 °C (Dolomit) unter Verwendung einer Thermofinigan (Bremen, Deutschland) Gas bench II aufgelöst. Das entwickelte Gas wurde unter Verwendung eines DeltaplusXL-Massenspektrometers analysiert. Calcitproben wurden gegen VPDB mit einem hauseigenen Marmorstandard (korrigiert auf NBS 18 und NBS 19) kalibriert, und Dolomitproben wurden gegen einen Dolomit-Standard (korrigiert um den Phosphorsäurefraktionierungsfaktor) von T. Vennemann, Universität Lausanne, kalibriert. Der Analysefehler ( $1\sigma$ ) für  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  beträgt 0,07‰ bzw. 0,08‰ (Spötl and Vennemann 2003). Die Isotopen-Daten sind gegen Vienna PeeDee Belemnite reference standard (VPDB) normiert.

### Strontium-Isotopie an Karbonaten

(Text: Marcel Regelous). Zwischen 10 und 40mg der pulverförmigen Karbonatprobe wurden in einem Zentrifugenröhrchen eingewogen und dazu ausreichend destilliertes 1 M Essigsäure, um etwa 80% der Probe aufzulösen. Nach 60 Minuten wurden die Proben zentrifugiert und der Überstand in einen Teflonbecher überführt. Die Probenlösung wurde dann eingedampft und in 0,5 ml 3,5 M  $\text{HNO}_3$  erneut gelöst. Strontium wurde mit 0,1ml Harz (Eichrom Sr Spec) von der Probenmatrix getrennt. Calcium und andere Elemente wurden mit  $3 \times 1$  ml 3,5 M  $\text{HNO}_3$  aus dem Harz gewaschen, bevor Sr in 2ml  $\text{H}_2\text{O}$  gesammelt wurde. Alle verwendeten Reagenzien wurden destilliert, der Untergrund für das gesamte Verfahren liegt unter 50 pg.

Isotopenmessungen wurden im GeoZentrum Nordbayern, Erlangen, unter Verwendung eines Thermo-Fisher-Triton-Thermionisations-Massenspektrometers (TIMS) im statischen Modus durchgeführt. Der Beitrag von  $^{87}\text{Rb}$  zur Masse 87 wurde durch Überwachung von  $^{85}\text{Rb}$  korrigiert, die Korrektur war jedoch für alle Proben vernachlässigbar. Sr-Isotopenverhältnisse wurden für die instrumentelle Massenfraktionierung unter der Annahme von  $^{88}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr} = 0,1194$  korrigiert. Vier Messungen des Sr-Standards NBS987 ergaben  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr} = 0,710277 \pm 0,000011$  ( $2\sigma$ ,  $n = 4$ ), und die Probandaten wurden für NBS987 auf einen Wert von 0,710250 normiert.



## Ergebnisse

### Paragenetische Sequenzen im tektonometamorphen Kontext

Der Kontext der paragenetischen Sequenz der Mineralisationen in den Revieren Schneeberg, Tösens und Nauders folgt der tektonometamorphen Entwicklung des ÖSK (Hoinkes et al. 1991a; Hoinkes et al. 1997; Tropper and Recheis 2003a). Die Cu-Fe Vorkommen unterschieden sich nicht grundlegend von den genannten Pb-Zn-Revieren, obwohl die geringe Beprobungsdichte die Etablierung von paragenetischen Sequenz verbietet. Einführend ist zu sagen, dass sich die paragenetischen Sequenzen der drei wichtigen Pb-Zn-Revier durch ihre unterschiedlichen Paragenesen und deren metamorphen Überprägung zwar unterscheiden, die generelle Abfolge der Ereignisse aber einheitlich ist.

Mindestens drei Metamorphoseereignisse lassen sich im ÖSK unterscheiden die jedoch regional unterschiedlich ausgeprägt sind nämlich die ordovizische Metamorphose, die variszische Metamorphose (Karbon) und die eoalpine Metamorphose (Oberkreide). Die Unterscheidung dieser Metamorphoseereignisse basiert hauptsächlich auf der Anzahl der im Gestein nachweisbaren Stadien des Mineralwachstums. Die ordovizische Metamorphose ist durch die lokale Bildung von Migmatiten charakterisiert. Es gibt von diesen Migmatiten nur wenige *P-T* Daten, die auf eine *T*-betonte Metamorphose von 670-750°C und Drucken von <2.8 kbar (Thöny et al. 2008) oder >4 kbar (Hoinkes 1973) hinweisen. Während die ordovizische Metamorphose nur sehr lokal begrenzt auftritt, ist die variszische Metamorphose die dominante präalpidische Metamorphose (Frank et al. 1987; Hoinkes and Thöni 1993). Die Metamorphosebedingungen werden mit 500-650°C und 4-8 kbar angegeben (Hoinkes and Thöni 1993; Tropper et al. 1996; Tropper and Recheis 2003b). Von besonderer Bedeutung ist das Auftreten von Eklogiten im zentralen ÖSK welche eine frühvariszische Hochdruckmetamorphose anzeigen. Die eklogitfaziellen Bedingungen werden mit <730°C und <27 kbar angegeben (Miller and Thöni 1995). Die eoalpine Metamorphose weist im ÖC eine Metamorphosezonierung mit ansteigendem Metamorphosegrad von NW nach SE auf (Thöni 1981; Hoinkes et al. 1982; Frank et al. 1987; Hoinkes et al. 1999). Im NW wurde maximal die untere Grünschieferfazies im SE wurden amphibolitfazielle Bedingungen erreicht (Hoinkes et al. 1991b). Die Temperaturzunahme von <300°C auf 550-600°C äußert sich durch das Auftreten der Indexminerale Stilpnomelan, Chloritoid, Granat und Staurolith in den Metapeliten (Purtscheller 1969; Hoinkes et al. 1982).

Die paragenetischen Sequenzen der Sulphide und Gangpharen der Mineralisationen in den Revieren sind in Abbildung 3 dargestellt. Der primäre massive Sulphidmineralisationsprozess während der Beckenentwicklung war höchstwahrscheinlich ein sedimentär-exhalativer (SEDEX/SHMS) oder flacher Lagergang-Einschaltung. Vavtar (1988) interpretierte die feinlaminierten Sphalerit-Phyllonite als Relikt einer primären sysnsedimentären Ablagerung, wahrscheinlich als tonreiche Sulphidschlämme. Die Genese bleibt jedoch zunächst unklar, da Primärphasen und frühe niedriggradige metamorphe Stadien nicht erhalten sind. Früheste erhaltene Sulphidphasen werden daher der höchstgradigen metamorphen Überprägung zugeordnet (Stufe 1). Diese Überprägung fand entweder während der Variszischen Orogenese (Nauders, Tösens) oder im Fall von Schneeberg der eoalpidischen Orogenese statt. Die Stufen 2 und 3 bilden eine Sequenz aus späterer hydrothermalen Gang- und Brekzienvererzung in Form von Deformationskontrollierten Remobilisaten. Diese sind in Tösens und Nauders lokal zu beobachten. Zum Beispiel erscheint im Seigerriss von Tösens (Weber 1997) die „Schieferstörung“ als wahrscheinliche Zone der Remobilisate. Die Detailuntersuchung der „Filone Fazies“ im Schneeberger Poschhausstollen (siehe MSc-Arbeit Gasteiger) zeigt, dass dort die Filone Fazies als eine späte metamorph-hydrothermale Ausprägung anzusehen ist, die auf dem retrograden Pfad der eoalpidischen Metasmorphose anzusetzen ist (siehe Geothermobarometrie). Somit ist das Filone Fazies Erz ein lokales Remobilisat des primären Erzes und kann in Stufe 2 eingegliedert werden. Die Filone Fazies typische Anhäufung von Fe-Karbonat-Gangphasen sind durchaus als ein Indiz dafür zu bewerten, da dies eben auch in Tösens (Fe-Dolomite) typisch ist. Erze, die in Glimmerschiefern lokalisiert sind (ohne Merkmale der Filone Fazies) sind demnach als (metamorphisierte) primäre Vererzungen anzusehen. In Nauders sind diese allerdings Kalzit-haltig.

Sie liegen meist eingeregelt in der Foliation und die Internstrukturen im Sphalerit deuten auf statische Rekristallisation hin. Es ist anzunehmen, dass in Phasen orogener Spröd-Deformation während der finalen lateralen alpidischen Extrusion, sich druckgetriebene Formations- oder metamorphe Wässer durch die kalte obere Kruste bewegten und Sulphidphasen remobilisierten. Bei Schneeberg-St. Martin, gibt es durch das Fehlen von Gängen und Brekzien allerdings keine Belege für eine solche hydrothermale Remobilisierung. Stufe 4 und 5 sind niedriggradige/retrograde metamorphe Überprägungen mit entweder statischer Textur-Equilibrierung (4) oder folgender dynamischer Rekristallisation in Scherzonen (5). Diese Verformung samt Metasomatose werden als spätere eoalpidische Phasen interpretiert, da sie stets die variszischen (in Schneeberg die hauloteoalpidische) hochmetamorphen Texturen und Gefüge überprägen.

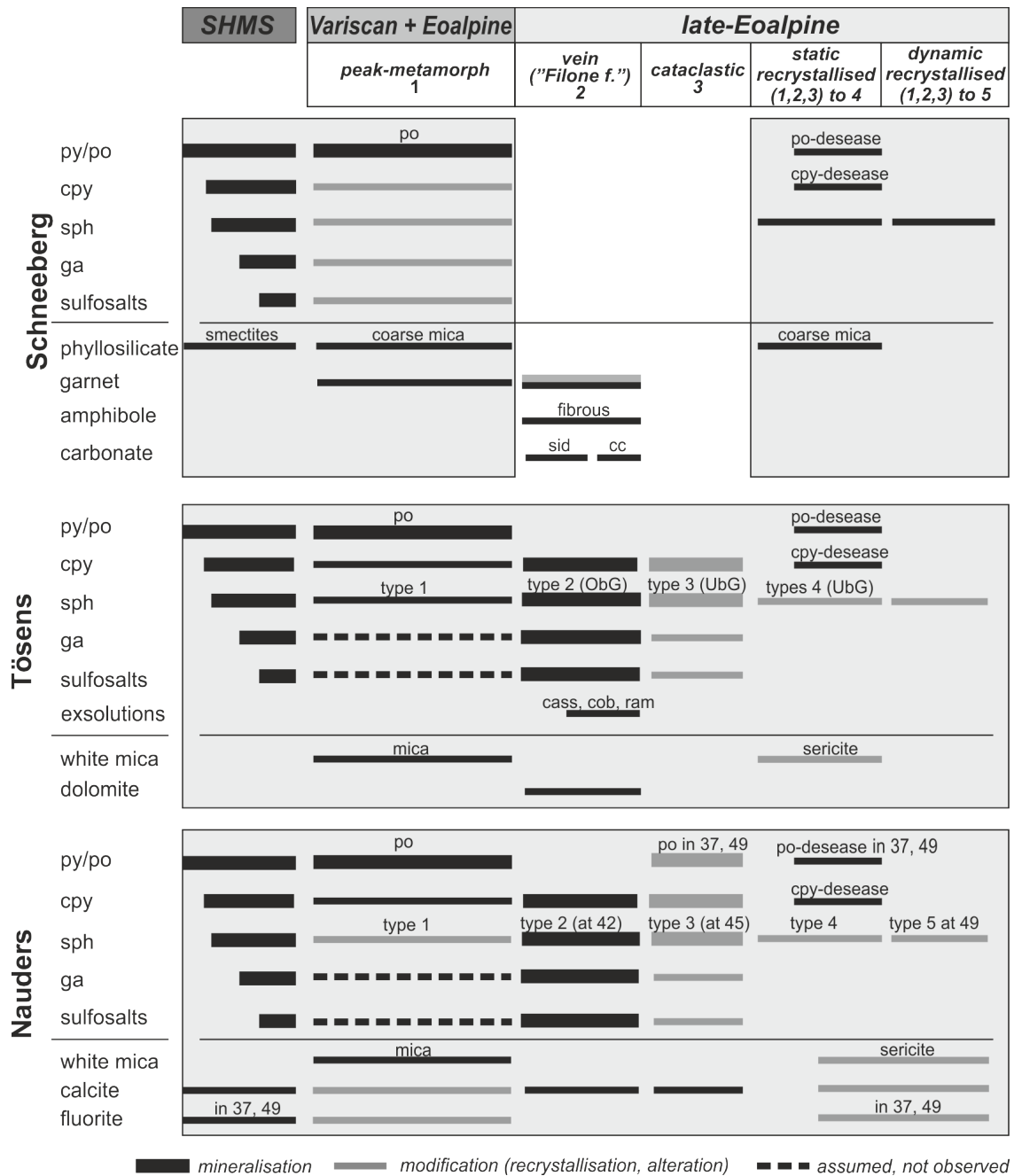


Abbildung 3: Paragenetische Sequenzen für die Erzvorkommen von (a) Schneeberg, (b) Tösens und (c) Nauders.

### Sphalerit-Typen

#### Sphalerit Typ 1 (Paragenese in Glimmerschiefer/Phyllonit)

Im Schneeberg-St. Martin Erzkörper sind grobkörnige (im mm-Bereich) und massive Erze (Abbildung 4a) mit Sphalerit-Galenit-Chalkopyrit-Sulfosalze-(Arseno-)Pyrit-Vergesellschaftung typisch (Abbildung 5a). Lokal dominieren gesteinsbildende Sulfosalze (Meneghinite, Boulangerit und / oder Tetrahedrit) gegenüber Galenit oder Sphalerit (Abbildung 5b). Gangart sind die schwach foliierte Glimmerschiefer- bzw. Filone Fazies Paragenesen, wobei diese in ihrem Modalbestand sehr variabel sind. Dieser grobe und massive Typ in der mineralisierten Glimmerschiefer-Paragenese wird als Sphalerit-Typ 1 bezeichnet.

In Tösens zeigen die mineralisierten Glimmerschiefer eine wohldefinierte schiefrige Muskovit-Sphalerit-Vergesellschaftung (Abbildung 6a). Dieser Typ Sphalerit im Glimmerschiefer bildet grobe Linsen, boudi-

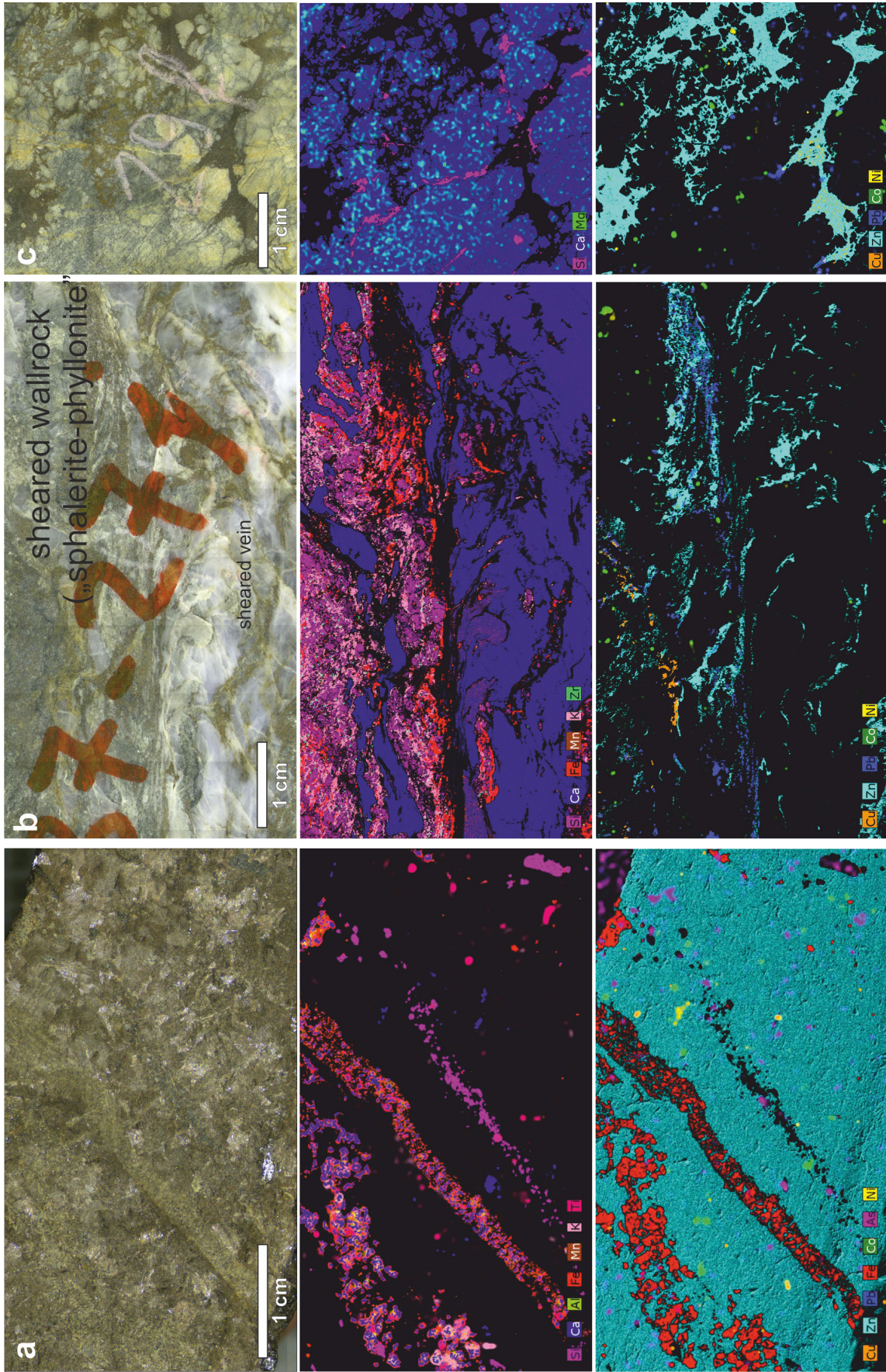


Abbildung 4: Beispielfotos und  $\mu$ XRF-Elementkarten von Mineralisation-Texturen: (a) massiver Stil (Typ 2) bei 133-Schneeberg mit Silikatadern („Filone Fazies“); (b) Sphalerit-Phyllonit (Typ 1) aus 37-Knappental, bestehend aus deformierten Kalzit-Fluorit-Sphalerit-Adern zwischen schiefrigem Quarz-Serizit-Sphalerit-Matrix; (c) Dolomit-Sphalerit-Brekzienerment-Stil (Typ 3) bei 45-Tschejojoch.

nierte Bänder, oder ist fein im aufgespalteten Muskovit eingeschlossen (Abbildung 5c). Lokal ist Sphalerit zu hochgradigen, massigen Aggregaten (Abbildung 5d). Diese Gesteinsvererzung mit reichhaltigem Muskovit ist eine peak-metamorphe Ausprägung, die partiell von retrograder Deformation mit Korngrößenreduzierung durch Serizitisierung überprägt wurde. Sphalerit im Glimmerschiefer wird hier Sphalerit-1m bezeichnet.

Mineralisierte phyllonitische Schiefer, sogenannte „Sphalerit-Phyllonite“, sind variabel geschert. Innerhalb einer Probe ist die Sulphidparagenese sowohl mit der phyllonitischen Sericit-Quarz-Matrix als auch

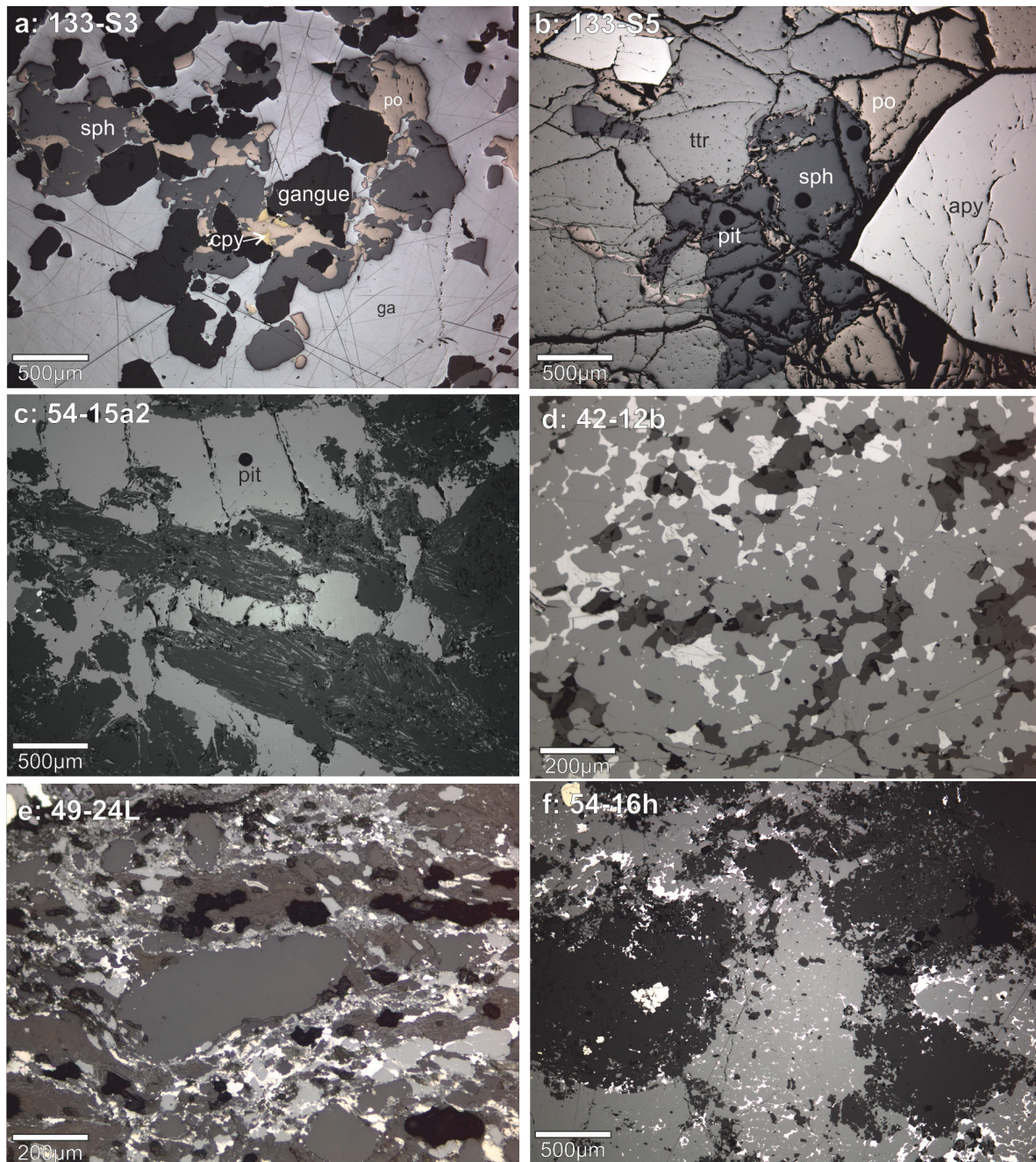


Abbildung 5: Erzpetrographie (reflektiertes Licht): (a) poikiloblastische gal-sph-po±cpy-Matrix mit Kernen aus Gangphasen in Schneeberg-St.Martin (133-S3); (b) massiver Arsenetradrit mit apy-po-sph-Einschlüssen in Schneeberg-St.Martin (133-S5); (c) fleckiges im Glimmer geföhrt Sphalerit Typ-1 in Tösens-ObG (Probe 54-15a2); (d) poikiloblastische bis massive sph-gal-Matrix bei Knappenkar (42-12b); (e) Sphalerit-Phyllonit bei Nauders-Sattalpe (49-24 I); (f) Brekzienzement mit einer fleckigen bis massiven sph-gal-Ansammlung von Tösens - Unterbergler Gang (54-16h).

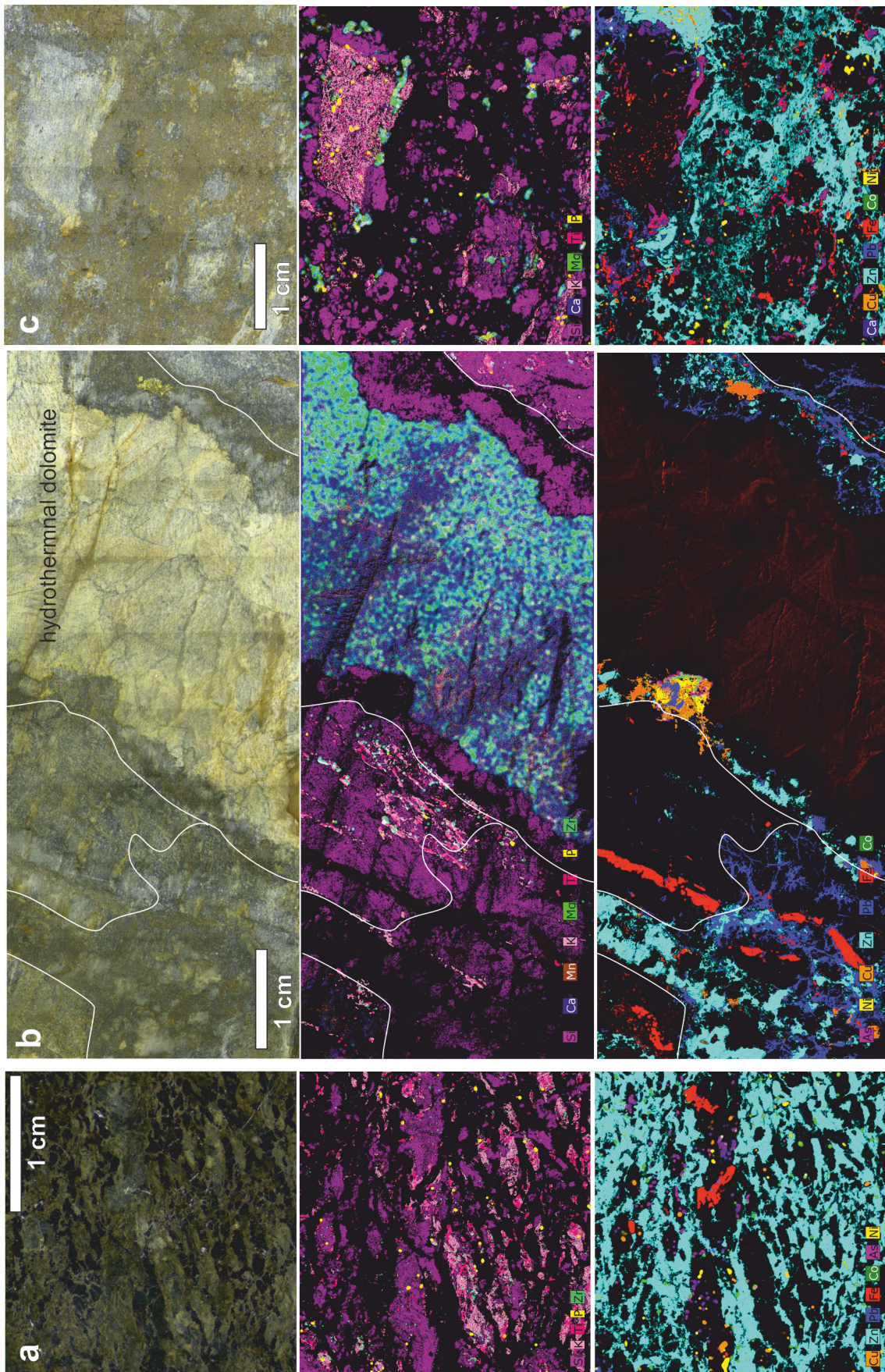


Abbildung 6: Beispielfotos und  $\mu$ XRF-Elementkarten von Mineralisierungs-Texturen in Törens: (a) Wand-Gesteins-Sphalerit-Mineralisierungsstil (Typ 1 m) bei 54-Törens ObG); (b) Gang- und Brekzienstil in 54-Törens ObG; (c) kataklastisches Remobilisat in 54-Törens UbG.

mit den konkordanten Quarz-Calcit-(Flourit)-Gängchen gebunden (Abbildung 4b). Dieser Sphalerit-1 (in Serizit-Quarz-Matrix) liegt als disseminierte Körner innerhalb der feinkörnigen Phyllonit-Matrix vor (Abbildung 5e) oder sind zu Millimeter großen Linsen verschmolzen, die parallel zur Foliation liegen. Örtlich sind poikiloblastische Texturen mit Gangart oder Galenit in Sphalerit ausgebildet. Sphalerit-1v in Quarz-Calcit-(Flourit)-Lagen sind stets verfaltet und boudinierte Lagen.

Eine frühe Sphaleritbildung im Vergleich zum metamorphen Glimmerwachstum ist anzunehmen, da die Glimmerlatten bereichsweise Pyrrhotin-Entmischungsbläschen einer verdrängten, retrograd überprägten

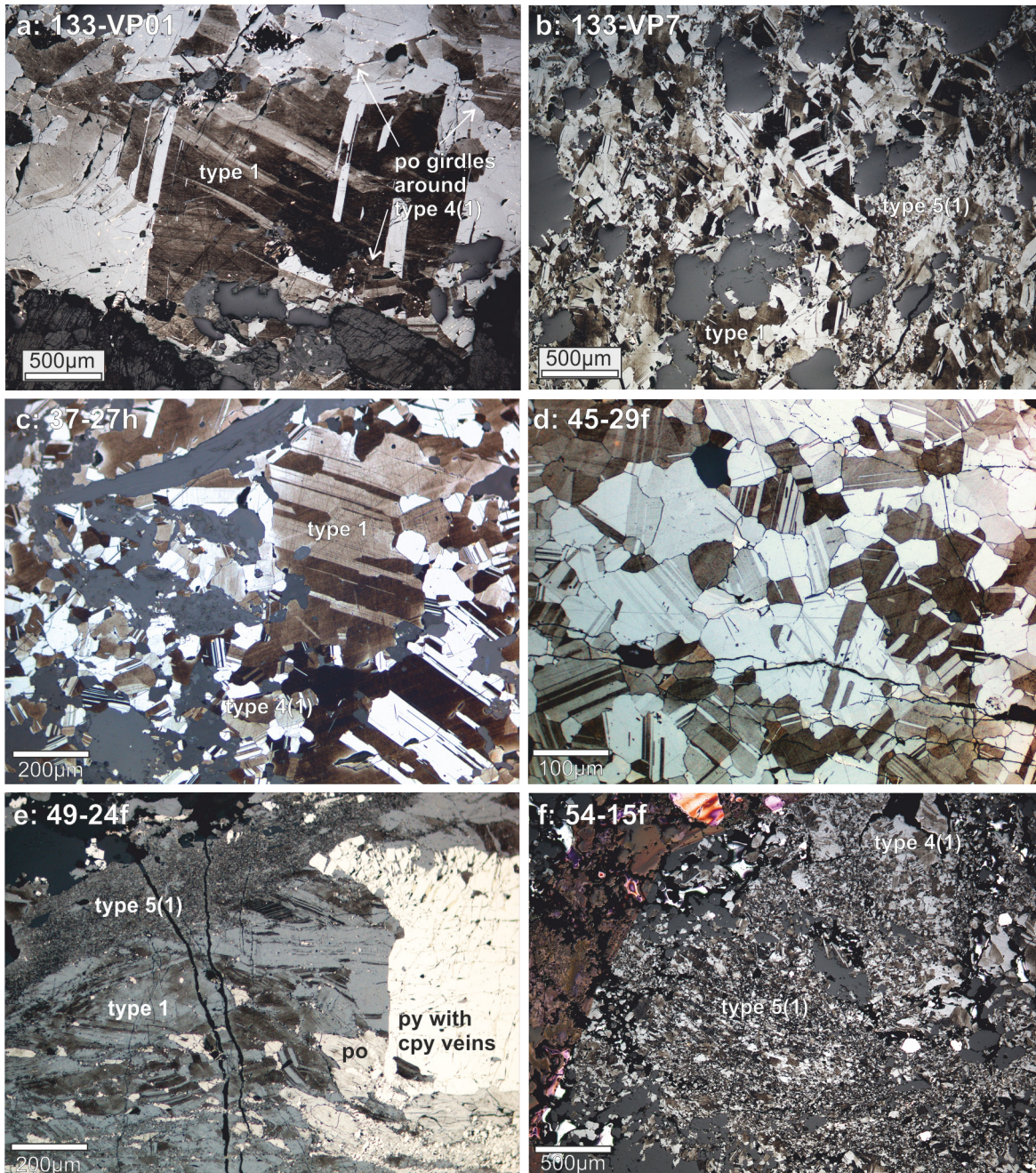


Abbildung 7: Sphalerite deformation (all reflected light and etched with 30% H-Iodine): (a) coarse Sphalerite type 1 and static recrystallized type 1(4) with po-girdles along grain boundaries at Schneeberg-St-Martin (133-VP01); (b) thin shear bands with dynamic recrystallized type 1(5) sphalerite crosscutting type 1 and 1(4) at Schneeberg-St-Martin (133-VP07) (c) coarse Sphalerite Type 1 and static recrystallized type 1(4), here at Knappenkar without po-girdles (37-27h); (d) plaster texture of type 3(4) in a breccia-mineralisation at Tscheyjoch (45-29f); (e) weakly deformed type 1 in a strain shadow of a pyrite clast and a shear band with recrystallized type 1(5) at Sattalpe (49-24f); (f) a type 2(5) texture in Tösens-Oberbergler Gang (54-15f).

Hochtemperatur-Sphalerit-Generation einschließen (Vavtar 1988). Es bleibt unklar, ob Sphalerit-Phyllonite Relikte der primären Mineralisierung darstellen (Vavtar 1988) oder eine prä-metamorphe Remobilisierung und Verdrängungsvererzung im Glimmerschiefer darstellen. Laut Vavtar (1988) können diese blättrigen Sphalerit-Glimmer-Gesteine die metamorphen Äquivalente primärer toniger Sulphidschlämme darstellen.

#### *Sphalerit Typ 2 (Paragenese in Gängen)*

Mineralisierte Adern sind bei Tösens meist konkordant, lokal aber auch diskordant zur metamorphen Foliation. Die Sulphide (zwischen 0 und 100 Vol%) sind mit Quarz -Dolomit/Ankerit  $\pm$  Calcit assoziiert. Galenit kann über Sphalerit dominieren und Chalkopyrit ist in der Regel vorhanden. Die Verwachsungstexturen belegen ein co-genetisches Wachstum von Sphalerit, Galenit und Chalkopyrit. Der in Gängen lokal erhaltene grobkristalline Dolomit (Abbildung 6b) weist auf einen hydrothermalen Ausfällungsprozess hin. Mit diesem hydrothermalen Gangstadium ist Sphalerit-2 assoziiert. Die gangartige Galenit-Sphalerit-Chalkopyrit-Vererzung bei 42-Knappenkar ähnelt paragentisch, strukturell und genetisch, der hydrothermale Vererzung von Tösens.

#### *Sphalerit Typ 3 (Paragenese in Brekzienzement)*

Mineralisierte Brekzienzemente (Abbildung 6c) in kataklastisch deformierten Schiefen bestehen bei Tösens aus Sphalerit-Galenit-Pyrit im UbG und zusätzlich Chalkopyrit im ObG. Assoziierte Gangart ist Quarz - Dolomit/Ankerit  $\pm$  Calcit. Brekzienzemente sind auch im Nauders-Viertel am 45-Tscheyjoch vorhanden (Abbildung 4c). Hier ist eine Galenit-Sphalerit-Arsenopyrit-Vergesellschaftung in einem dolomitischen Wirtsgestein entwickelt (Abbildung 5f). Indizien deuten darauf hin, dass die mineralisierten Zemente mit mineralisierten Gängen (mit Sphalerit-2) assoziiert sind: so sind ähnliche Gangart-Zusammensetzung und Deformation (grobe Dolomit-Klasten mit erhaltenen Sattelt Texturen oder lokale Zwillingsbildung) zu vermerken. Die Dolomit-Klasten deuten darauf hin, dass sich die Gänge (kurz?) vor der Brekzierung gebildet haben. Daher wird der Brekzienzement-Sphalerit als Sphalerit-3 bezeichnet.

*Tabelle 3. Korngrößenstatistik der Sphalerit-Deformationstypen. (Daten aus Bachelorarbeit Thomas Klein, 2017).*

sample	type	Median	1SD	RSD%	min	max
	1	469.4	324.9	69.2	180.0	1242.1
133-s2	1(4)	203.5	69.5	34.2	57.4	346.0
	1(5)	59.1	33.3	56.3	16.2	92.3
	1	725.0	369.9	51.0	582.2	2110.4
133-VP7	1(4)	254.5	152.1	59.8	140.1	536.7
	1(5)	47.0	29.7	63.2	10.3	89.3
54-15l	1m	280.7	121.2	43.2	161.7	648.1
54-15a2	1m	134.4	51.3	38.2	55.2	279.7
54-15p	2(4)	115.4	43.4	37.6	49.1	208.6
54-15f3	2(4)	86.0	37.6	43.7	28.1	174.5
	2(5)	25.3	5.8	23.0	17.0	38.8
37-27h	1v	~500 (estimate)				
	1v(4)	106.8	119.4	111.8	12.6	12.6
37-27m	1v(4)	100.0	35.5	35.4	50.1	169.3
	1v(5)	43.9	17.7	40.3	17.2	115.4
37-27g	1v(4)	72.4	26.0	35.8	34.8	135.8
	1v(5)	43.8	13.7	31.4	13.7	77.2
42-32f1	1v(4)	100.2	30.1	30.0	33.9	173.5
42-32b	1v(4)	57.0	20.0	35.0	21.6	93.6
45-29d1	3(4)	131.3	59.4	45.2	74.4	306.5
45-29f	3(4)	72.8	35.8	49.2	28.9	166.2
49-24l	1v(4)	122.7	84.7	69.0	36.2	380.9
	1v(5)	43.5	16.0	36.7	23.7	91.5
49-24d	1v(4)	~100 (estimate)				
	1v(5)	23.5	7.1	30.1	8.7	38.0

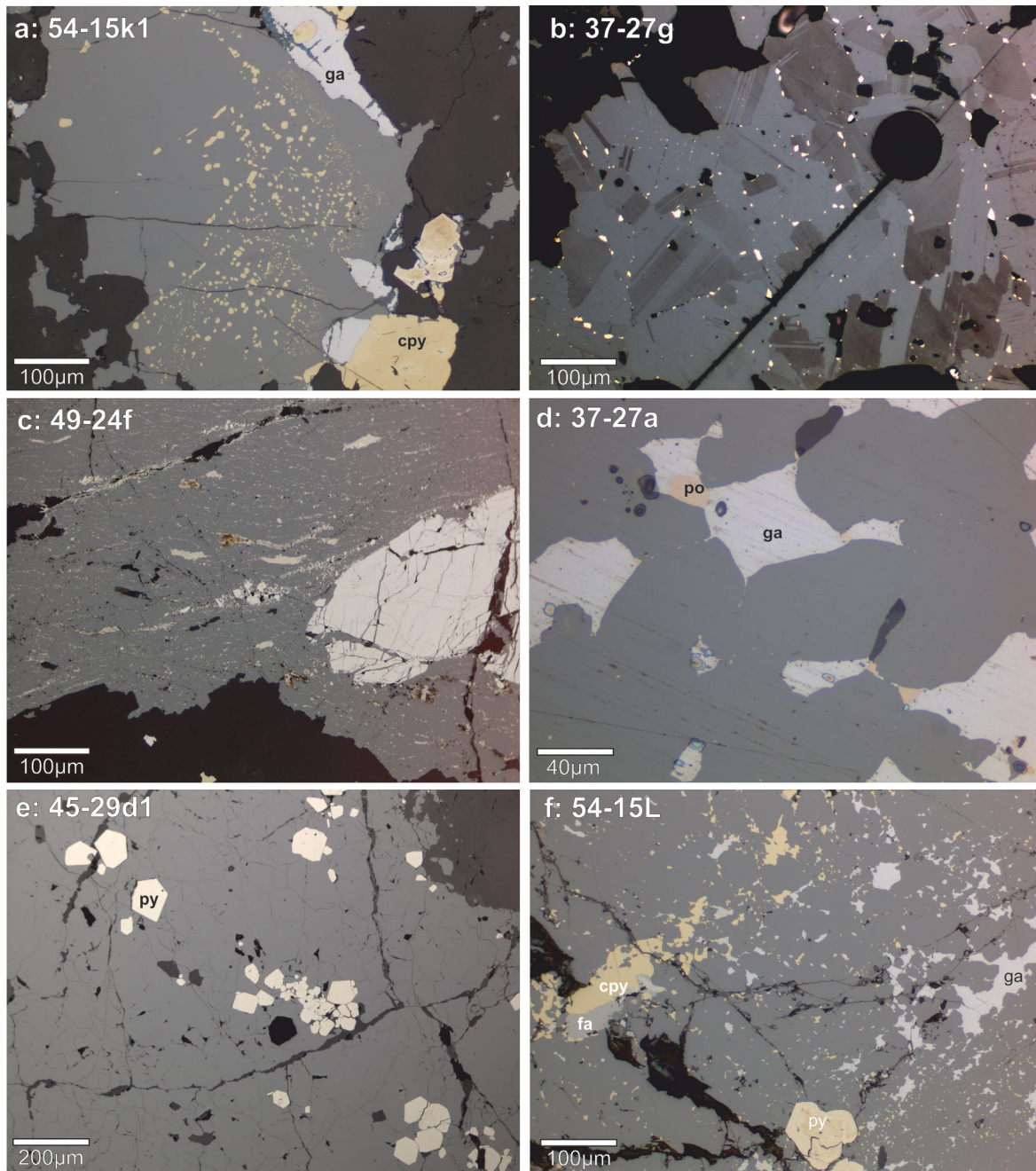


Abbildung 8: Petrographie fester Einschlüsse. (a) Chalkopyrit-Krankheit eines mehrphasigen Sphalerit-Korn Typ-2 (54–15 k1); (b) Pyrrhotit-Einschlüsse entlang der Korngrenzen von Sphalerit 1(4) (37-27 g); (c) Pyrrhotit entlang der deformierten Korngrenzen in geschertem Sphalerit 1(5), die Schertextur zeigt eine anastomosierende Strömung um eine Pyritklaste (49-24f); (d) Detail von Galenit in Tripelpunkten und entlang der Korngrenzen in Sphalerit des Typs 1(4) in Knappenkar (37-27a); (e) massiver Typ-2-Sphalerit mit komplexen Gal-Cpy-Fahlore-Einschlüssen bei der Tösen Oberbergler Gang (54-15L); (f) massive sph-py-Brecciamatrix mit getemperter Textur am Tscheyjoch (45-29d1).

#### Rekristallisierte Sphalerit (Typen 1(4), 2(4), 3(4) und 1(5), 2(5), 3(5))

Sphalerite vom Typ 1, 2, und 3 zeichnen sich oft durch kristallplastische Deformation aus. Nur lokal sind nicht-deformierte Partien erhalten. In den Proben kann man statisch und dynamisch rekristallisierte Typen unterscheiden. Statisch rekristallisierte Sphalerit hat ein relativ gleichkörniges Gefüge mit geraden Korngrenzen und  $120^\circ$  Triple-Punkten. Verformungszwillinge, die an Korngrenzen enden sind Artefakte einer Verformung vorhergehend der statischen Rekristallisation. Solche Gefüge sind für postkinematische, metamorphe Überprägung üblich (e.g., Stanton and Willey 1971; Mizuta 1988). Da es sich nur um Um-



wandlungen von Typ 1, 2, oder 3 handelt, wird statisch rekristallisierter Sphalerit je nach Ausgangsgefüge als 1(4), 2(4), 3(4) bezeichnet, wobei in der Nomenklatur auf das eoalpidische-Stadium 4 der paragenetischen Sequenz Bezug genommen wird (Abbildung 3). Proben aus Schneeberg, Tösens und Nauders zeigen ähnliche Texturen, wenn auch mit in dieser Reihenfolge abnehmender Korngröße. Schneeberg zeigt Rekrystallisations-Korngrößen zwischen 100 und 1000  $\mu\text{m}$  (Abbildung 7a, b), Tösens und Nauders zwischen 50 und 500  $\mu\text{m}$  (Abbildung 7c, d). Die unterschiedlichen Korngrößen zwischen Schneeberg und Tösens / Nauders sind mit der metamorphen Überprägung der Nebengesteinen kompatibel. Im Bezirk Schneeberg erreichte die Metamorphose die Amphibolitfazies (Staurolith-Zone) während in der Tösens- und Nauders-Region die Peak-Metamorphismus nie die Chloritoidzone erreichte (Hoinkes et al. 1991a; Hoinkes et al. 1997; Tropper and Recheis 2003a).

In Schneeberg, Tösens (ObG) und Nauders (49-Sattalpe, 37-Knappental) ist Sphalerit partiell von dynamischer Rekristallisation in mikroskopischen Scherzonen betroffen. Indizien für eine progressive Zerschneuerung von zumeist statisch rekristallisierten Sphaleriten ist das Abflachen von Korn-Polygonen, Verformungszwillinge, Einbuchtungen entlang der Polygongrenzen, Subkornbildung und Rekristallisation zu einer feinkörnigen Matrix (Abbildung 7b, e, f). Dynamisch rekristallisierte Sphalerite werden als je nach Ausgangstyp als 1(5), 2(5), 3(5) bezeichnet. Schneeberg und Tösens zeigt dynamische Rekrystallisations-Korngrößen zwischen 5 und 80  $\mu\text{m}$  (Abbildung 7b, e), in Nauders sind die Modalwerte kleiner (Abbildung 7f). Ein Korngrößenvergleich des Typen 4 und 5 in einer Auswahl verschiedener Vorkommen ist in Tabelle 3 dargestellt.

Die statischen und dynamischen Rekristallisationsprozesse werden beide der eoalpidischen metamorphen Überprägung zugeordnet. Es ist wahrscheinlich, dass die Rekristallisation als progressive Verformung innerhalb von Scherzonen bei geringem (retrogradem) Metamorphosegrad stattfand. Späte spröde-duktilen Scherzonen sind aus dem Tösens Oberberglergang (54-15) bekannt (Vavtar 1988), wurden aber in Nauders nicht kartiert.

### ***Erzphaseneinschlüsse in Sphalerit***

Die Untersuchung der Einschlussmineralogie in Sphalerit ist für die Interpretation der Laserablations-Daten auf ihre genetischen Aspekte wesentlich. Basierend auf der Petrographie der Einschlüsse werden die Spurenelemente hinsichtlich ihres Wirtsminerals, d. H. als feste Lösung in Sphalerit, als feste Mineral-Einschlüsse, oder beidem qualifiziert. In einem zweiten Schritt (Im Kapitel Laserablation) werden die zeitaufgelöste Laserablationsspektren untersucht, um Einschlüsse zu identifizieren und deren Spurenelementchemie zu qualifizieren.

#### *Chalkopyrit- und Pyrrhotin-Einschlüsse*

Dem Sphalerit Typ 1 fehlen typischerweise Festphaseneinschlüssen, lokal ist er jedoch Wirt von feinen Chalkopyrit- und Pyrrhotin-Einschlüssen. Die verschiedenen Lokalitäten weisen unterschiedliche Einschlussdichten an Pyrrhotin und Chalkopyrit auf. Innerhalb der Lokalität Tösens Oberbergler-Gang treten vor allem Chalkopyrit-Einschlüsse auf (Abbildung 8a). Chalkopyrit-Einschlüsse sind bereichsweise so häufig, dass von „Kupferkrankheit“ gesprochen werden kann (Barton Jr and Bethke 1987). Eine hohe Einschlussdichte an Pyrrhotin ist für Sphalerite der Typen 1(4) und 1(5) der Lokalitäten 133-Scheeberg, 37-Knappental und 49-Sattalpe zu verzeichnen (Abbildung 8b, c). Einschlussfrei hingegen ist die Lokalität 42-Knappenkar und auch 45-Tscheyjoch besitzt nur wenige Einschlüsse.

Die Einschlüsse treten oftmals im ganzen Schriff auf oder begrenzen sich nur auf bestimmte Bereiche. Oftmals zeigen die Einschlüsse eine Orientierung entlang der Sphalerit-Körner zum Beispiel in Form von Girlanden. Auch eine Orientierung der Einschlüsse entlang der kristallographischen Ebenen des Sphalerit, vor allem entlang von Zwillingsgrenzen, kann auftreten. Chalkopyrit-Einschlüsse treten eher innerhalb der Sphalerit-Körner auf, während Pyrrhotin sich in den meisten Fällen an deren Korngrenzen orientiert. Der Vergleich der Pyrrhotin-Texturen in den Typen 1(4) und 1(5) zeigt, dass die Einschlüsse während der duktilen Scherung passiv mitverformt werden, somit sind diese bereits vor der duktilen Scherung entstanden. Andererseits sind sie nicht älter als die statische Rekristallisation, da die Korngrenzen nur in Ausnahmen von den eingeschlossenen Phasen beeinflusst werden, z.B. Drucklösungs-Kanten zeigen.

#### *Weitere Phasen*

Abgesehen von Pyrrhotit- und Chalkopyrit-Krankheit sind in mehreren Proben Galeniteinschlüsse an Sphaleritkorngrenzen und in Tripelpunkten (Deformations-Typ 4) zu beobachten (Abbildung 8d). Diese „Galenit-Netze“ sind in 37-Knappental allgegenwärtig und häufig in 42-Knappenkar und 54-16-Tösens Unterbergler Gang. Komplexe Einschlussparagenesen wie z.B. Chalkopyrit-Galenit-Fahlerz (Abbildung 8e) sind

typisch für den Gang-Sphalerit vom Typ 2(4). Diese Texturen sind jedoch nur Varietäten der co-genetisches Sphalerit-Chalkopyrit-Galenit Gang-Verzungen von Tösens (Abbildung 6b).

Sulfosalze sind als Einschlüsse in Sphalerit häufig zu beobachten, vor allem in Schneeberger Erzen sind sie zahlreich und in ihren Arten und Paragenesen variabel. Generell herrschen und Cu-Pb-Sb reiche Typen wie Tetraedrit, Boulangerit, Berthierit, Bournonit vor, wie die Paragenese in Abbildung 9a belegt. (Mair et al. 2007) hat die komplexe Mineralphasen-Vergesellschaftung in Schneeberg zusammengestellt (Abbildung 10). Diese dürfte im Großen und Ganzen auch für die anderen Vorkommen des ÖSK gelten. Zinn wurde in Schneeberg nicht gefunden, allerdings sind in Tösens als auch im Cu-Fe Vorkommen 101-Glücksgrat (Vavtar 1986) Sn-reiche Einschlüsse in Form von komplexen Sulphid-Kassiterit±Stannit Paragenesen (Abbildung 9b) anzutreffen.

Sphalerit weist in vielen Proben Dehnungsrisse auf, deren Auftreten durch vorhandene Korngrenzen kontrolliert ist. In leicht verwitterten Erzenproben sind solche Risse entlang von Korngrenzen mit verschiedenen Sekundärphasen gefüllt.

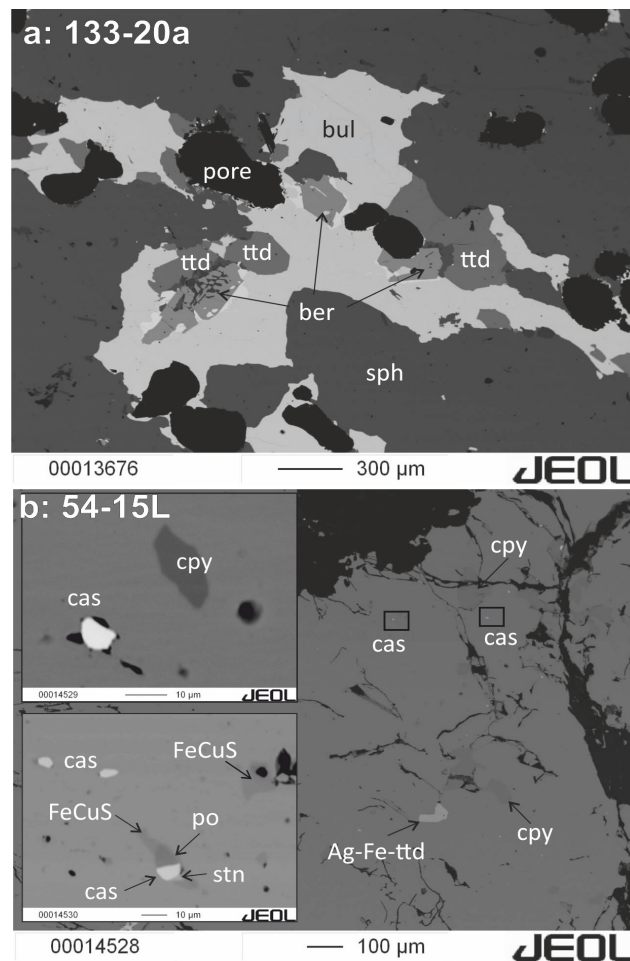


Abbildung 9: REM-Aufnahme von (a) komplexen Sulfosalz-Einschlüssen in Schneeberger Sphalerit (133-20a); (b) einer Sn-reichen Einschluss-Paragenese in Tösens (54-15L).

### Chalkopyrit als Erzbestandteil

Chalkopyrite ist das zweite wichtige Sulphidphase, die im Rahmen des Projekts auf Spurenelemente untersucht wurde. In allen Revieren sind Chalkopyrit-reiche Paragenesen ausgebildet. Die petrographischen Untersuchungen ergaben, abgesehen von den oben beschriebenen Einschlüssen, zwei wichtige Texturtypen von Chalkopyrit, die mineralisierte Glimmerschiefer/Phyllonit-Paragenese und die Paragenese in mineralisierten Gängen. Da Chalkopyrite analog und co-genetisch mit Sphalerit vergesellschaftet sind, wird die Nomenklatur der Deformations-Typen übernommen.

In der Glimmerschiefer-Paragenese (Typ 1) ist Chalkopyrit mit Pyrrhotin um Pyrit- und/oder Arseno-

Erzminerale								
Elemente	Sulfide			Sulfosalze		Oxide/Hydroxide		
Gold Au	<b>Sphalerit</b>	ZnS	Dyskrasit	Ag <sub>2</sub> Sb	Boulangerit	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	Gahnit	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Silber Ag	<b>Galenit</b>	PbS	Greenockit	CdS	Bourmonit	CuPbSbS <sub>3</sub>	Ilmenit	FeTiO <sub>3</sub>
Wismut Bi	<b>Pyrrhotin</b>	FeS	Gudmundit	FeSbS	Jamesonit	Pb <sub>2</sub> FeSb <sub>2</sub> S <sub>14</sub>	Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	<b>Chalkopyrit</b>	Cu FeS <sub>2</sub>	Mackinawit	(Fe,Ni,Co)S	Meneghinat	CuPb <sub>12</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>24</sub>	<i>Massicotit</i>	PbO
	Antimonit	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Markasit	FeS <sub>2</sub>	Polybasit	(Ag,Cu) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	Rutil/Anatas	TiO <sub>2</sub>
	Arsenopyrit	FeAsS	Molybdänit	MoS <sub>2</sub>	Pyrrargyrit	Ag <sub>2</sub> SbS <sub>3</sub>	<i>Goethit</i>	FeOOH
	Bornit	Cu <sub>2</sub> FeS <sub>3</sub>	Pyrit	FeS <sub>2</sub>	Ag-Tetraedrit	Cu <sub>12</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>13</sub>	<i>Lepidokrokit</i>	FeOOH
	Breithauptit	NiSb	Siegenit	(Co,Ni) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			<i>Pyrochroit</i>	Mn(OH) <sub>2</sub>
	Chalkosin	Cu <sub>2</sub> S	Skutterudit	(Co,Ni)As <sub>3</sub>				
	Cobaltin	CoAsS	Stannin	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>				
	Covellin	CuS	Ullmannit	NiSbS				
	Cubanit	CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Vallerit	CuFeS <sub>2</sub>				
Nichterzminerale								
Elemente	Oxide und Hydroxide		Sulphate		Silkate			
Graphit C	Quarz	SiO <sub>2</sub>	<i>Anglesit</i>	PbSO <sub>4</sub>	Albit	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]		
	Schneebergit	(Ca,Fe,Mn,Na) <sub>2</sub> (Sb,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O.OH.F)	Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	Tremolit - Aktinolith	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
		Karbonate	Baryt	BaSO <sub>4</sub>	Anthophyllit	(Mg,Fe) <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]		
	Ankerit	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Brochantit</i>	Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	Biotit	K(Mg,Fe) <sub>2</sub> [(OH,F) <sub>2</sub> /(Al,Fe)Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
	<i>Aurichalcit</i>	(Zn,Cu) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	<i>Copiapit</i>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	Muskowit	KAl <sub>2</sub> [(OH,F) <sub>2</sub> /AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
	<i>Azurit</i>	Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	<i>Devellin</i>	CaCu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Almandin	Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>11</sub>		
	Calcit	CaCO <sub>3</sub>	<i>Gips</i>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Andradit	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> SiO <sub>11</sub>		
	<i>Cerrusit</i>	PbCO <sub>3</sub>	<i>Linarit</i>	PbCu(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Grossular	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>11</sub>		
	Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Melanterit</i>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Pennin	(Mg,Fe) <sub>2</sub> Al[(OH) <sub>2</sub> /AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
	<i>Hydrozinkit</i>	Zn <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	<i>Posnjakit</i>	Cu(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	Sepiolith	Mg <sub>4</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> ]·6H <sub>2</sub> O		
	Magnesit	MgCO <sub>3</sub>	<i>Wroewolfeit</i>	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Chrysotil	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
	<i>Malachit</i>	Cu(CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>		Phosphate und Arsenate	Antigorit	(Mg,Fe) <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]		
	Siderit	FeCO <sub>3</sub>	Apatit	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	Turmalin	NaFe <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> /(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]		
	<i>Smithonit</i>	ZnCO <sub>3</sub>	<i>Vivianit</i>	Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	<i>Chrysokoll</i>	CuSiO <sub>3</sub> +aq.		
			<i>Klimoklas</i>	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> )(OH) <sub>3</sub>	<i>Hemimorphit</i>	Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		

Abbildung 10: Zusammenstellung der komplexen Mineralvergesellschaftungen in der Schneeberger Lagerstätte (Mair et al. 2007).

pyrit-Porphroblasten angereichert (Abbildung 11a). Bereichsweise wächst Sphalerit co-genetisch (Abbildung 11b). Mit der Glimmerschiefer-Paragenese sind Muskowite assoziiert (Abbildung 11c). Chalkopyrite ist stets als späte amorphe Massen vorhanden, niemals als Körner; Internstrukturen weisen eine ähnliche statische Rekristallisation auf, wie Sphalerite des Deformations-Typ 4 (Abbildung 11d).

Chalkopyrit-reiche Mineralisationen in deformierten Gängen (Typ 2) ausgebildet. Die Paragenesen variieren, wobei in Abhängigkeit von der Lokalität, Sphalerit-, Galenit- und Pyrrhotin assoziiert ist (Abbildung 11e, f). In den Cu-Fe Revieren sind vor allem Pyrit- und/oder Arsenopyrit-Porphroblasten vorhanden während Sphalerit-Galenit zurücktritt.

## Geothermobarometrie

Sulphide sind seit langen bekannt als Geothermobarometer (z.B.  $\alpha$ - $\beta$  Übergang im Chalkopyrit, Fe in Zinkblende, Cd-Austausch zwischen Galenit und Sphalerit). Es ist deshalb anzunehmen, dass in den Erzen des ÖSK die polymetamorphen Prozesse kritisch sind für die Spurenelementverteilung. Bisher haben nur wenige Studien die Kontrolle von Metamorphismus auf Spurenmetallverteilung in Sulphiden untersucht. So hat Lockington et al. (2014) für eine Reihe von SEDEX- und VHMS-Erzen aus Norwegen und Australien gezeigt, dass die Konzentrationen der im Sphaleritgitter eingebauten Elemente Mn, Fe, Cd, In und Hg keine klare Korrelation mit den jeweiligen metamorphen Gradienten besitzt. Allerdings zeigt sich in der statistischen Auswertung von Frenzel et al. (2016), dass Ga- und Ge-Gehalte in Sphalerit mit steigendem Peakmetamorphosegrad abnehmen, während In neben Fe, Mn eher zunehmen, und zwar in einer signifikanten Weise, die von den Autoren als Ga-Ge-In-Mn-Fe-in-Sphalerit-Geothermometer bis ca 400 °C genutzt wurde.

Graphit-Geothermometrie nach (Beysac et al. 2002) an Sulphid-führenden Proben aus dem Pflerschtal und dem Lazzachertal ergab Temperaturen von 470°C ± 50°C bzw. 550°C ± 50°C für die Bildung der Erzmineralisationen in der Lagerstätte Schneeberg. Diese Temperaturen konnten auch von Gasteiger und Volgger (MSc-Arbeiten 2019, siehe Anhang 3.1) ermittelt werden. Basierend auf dem FeS-in-Zinkblende Geobarometer von (Toulmin III et al. 1991) wurden Drucke von 0.6 GPa und 0.8-0.9 GPa für die Bereiche Pflerschtal und Lazzachertal ermittelt. Die eoalpidischen Peak-Metamorphosebedingungen werden mit 0.9-1.2 GPa und 550-650°C (Diplomarbeit Ungerank und Holzmann, 2011; MSc-Arbeit Gasteiger und Volgger, 2019). Daher weisen die P-T Bedingungen aus den Sulphid-führenden Gesteinen auf eine Lagerstättenbildung kurz nach dem eoalpidischen Metamorphosehöhepunkt hin. Sulphid-führende Proben aus den Lagerstätten Tösens und Nauders wurden im Rahmen einer BSc-Arbeit (C. Klein) geothermobarometrisch bearbeitet. Die ermittelten Temperaturen sind 300-400°C mittels der Kalibrationen von (Kullerud 1953) und (Keith et al. 2014). Diese Temperaturen korrelieren sehr gut mit der grünschieferfazienten eoalpidi-

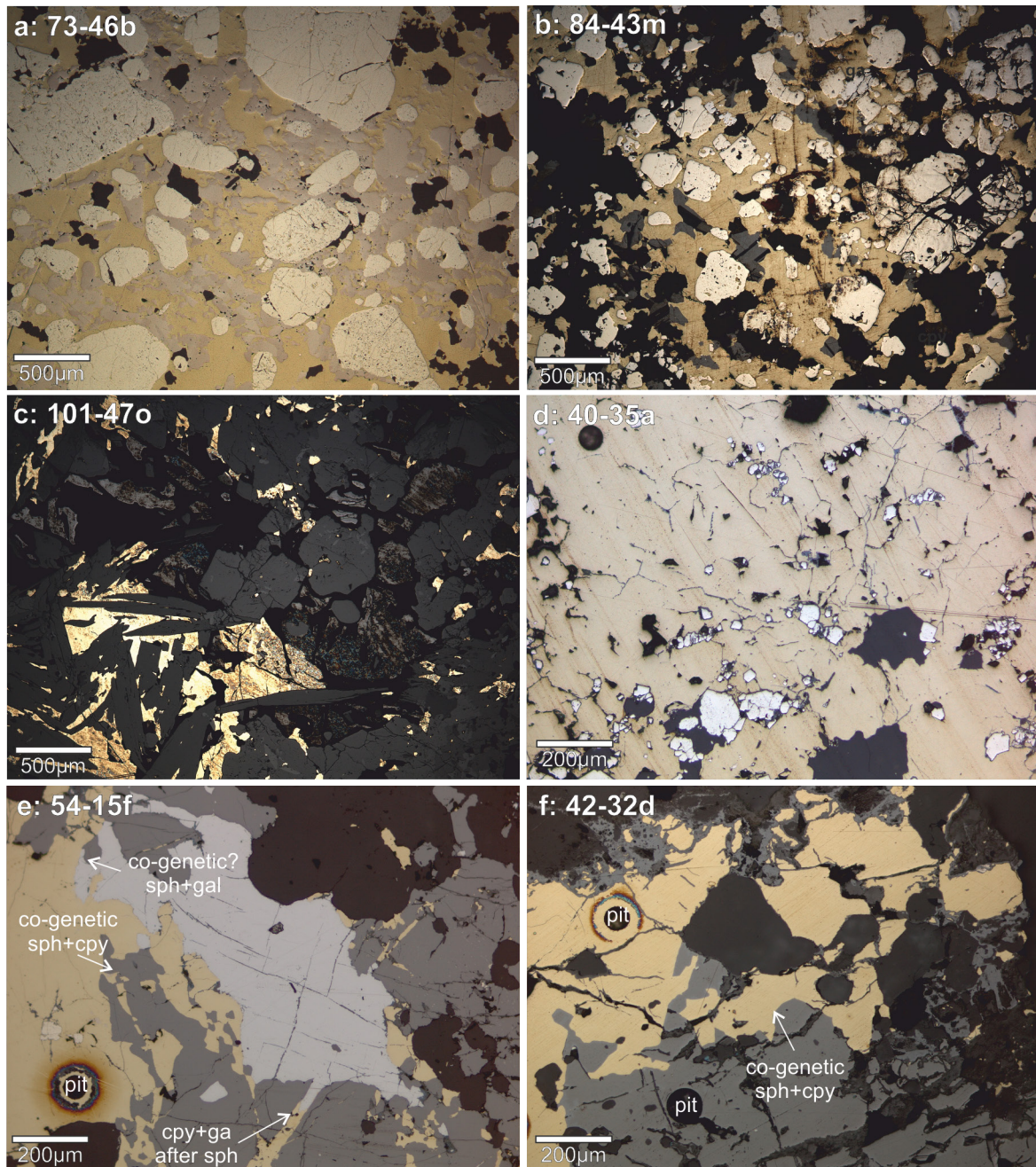


Abbildung 11: Chalkopyrit in Erzen: (a) eine Typ-1-Textur mit Chalkopyrit-Pyrrhotin-Matrix um Pyritkörner in Plangeross (73-46b); (b) Chalkopyrit-Sphalerit-Pyrit-Aggregat vom Typ 1(4) im Wörgetal (84-43 m); (c) 101-Glücksgrat-Glimmer-reiche Chalkopyrit-Sphalerit-Paragenese vom Typ 1(4) (101-47o); (d) statisch umkristallisierter Chalkopyrit des Typs 1(4) bei Mutzkopf (40-35a); (e) Tösens-ObG Gang-Paragenese von cogenetischem Sphalerit - Chalkopyrit - Galenit (54-15f); (f) Nauders 42- Knappenkar-Gang-Sphalerit - Chalkopyrit-Assemblage (42-32d).

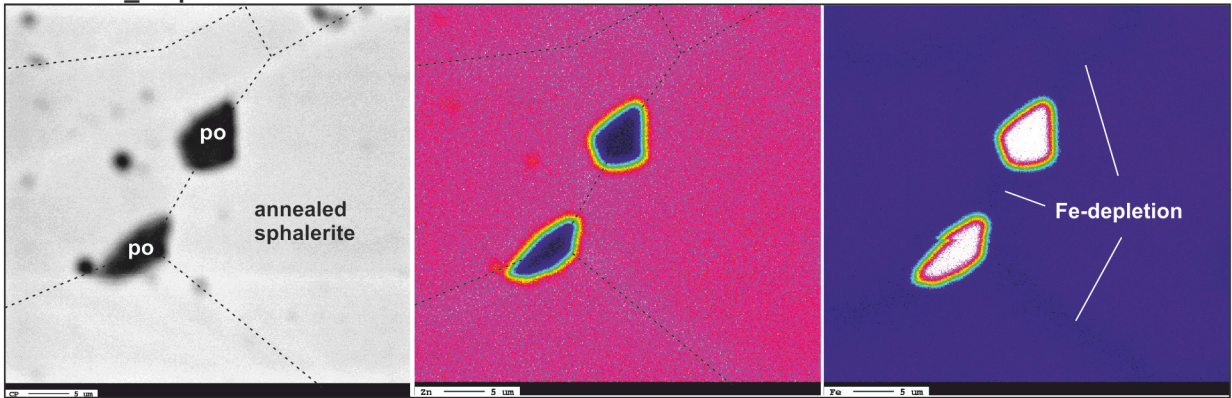
schen Metamorphose im Westen des ÖSK. Die ermittelten Drücke sind mit 0.7-0.8 GPa aber zu hoch für die eoalpidische Überprägung und könnten noch Relikte der variszischen Metamorphose darstellen.

### Elementarverteilung im Mikromaßstab (EMPA)

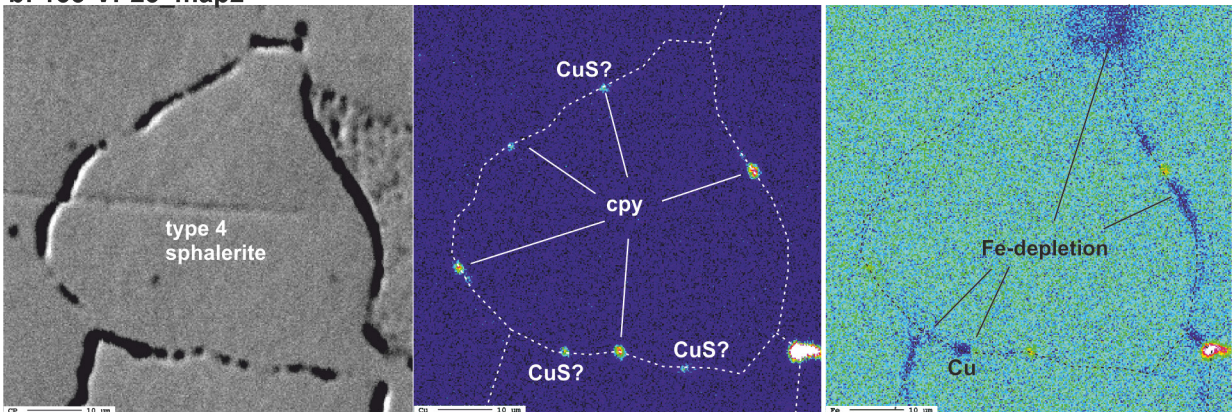
#### Pyrrhotin und Chalkopyrit-Einschlüsse in Sphalerit

Ein besonderes Merkmal von Sphalerit in den vielen Proben sind Pyrrhotin und Chalkopyrit Einschlüsse. Die Charakterisierung dieser Einschlüsse durch Element-Verteilungskarten wird hier vorgenommen, Ein besseres Verständnis der Einschlüsse wird erwartet, aber auch im Hinblick auf geplante Spurenele-

a: 37-27h\_map1



b: 133-VP23\_map2



c: 54-15p\_map2

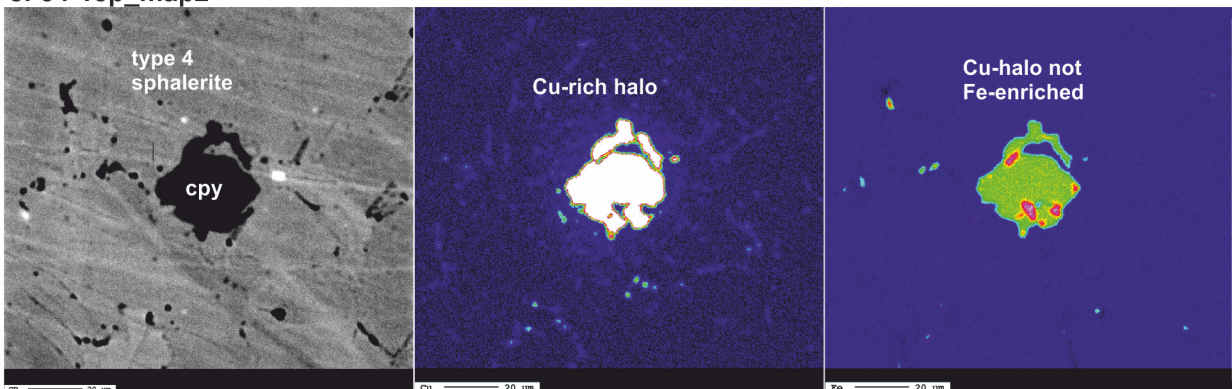
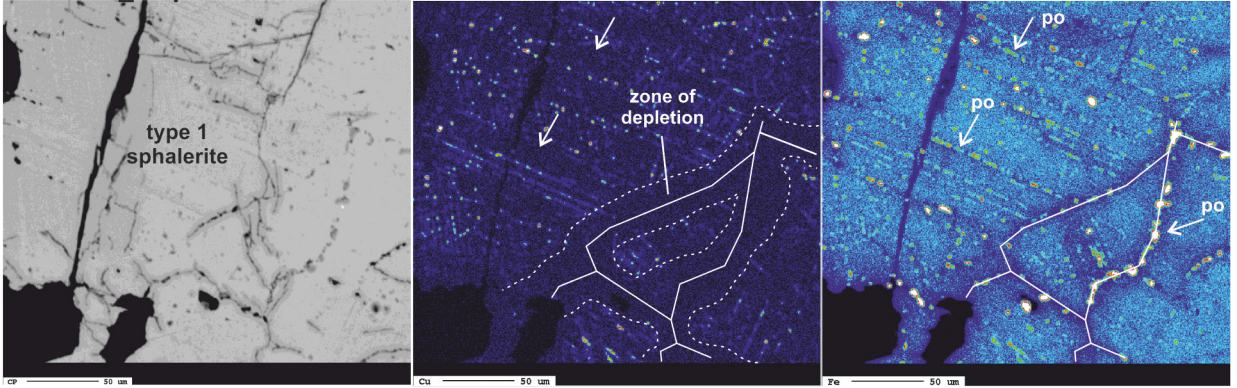


Abbildung 12: Elementkarten von Sphalerit: (a) 49-24f\_map5 zeigt einen Typ-1-Sphalerit mit Zwillinglamellen, die alternierend mit Chalkopyrit und Pyrrhotit angereichert sind. Pyrrhotit- (aber kein Chalkopyrit)-Einschlüsse werden entlang der Korngrenzen kartiert, während entlang der Grenzen ein Bereich von Cu- und Fe-Verarmung vorhanden ist. (b) 49-24f\_map3 mit ähnlichen chemischen Mustern entlang der Korngrenzen von Typ 4-Sphalerit. (c) 49-24f\_map6 zeigt einen deformierten Typ 4-Sphalerit mit einem Chalkopyrit-Pyrrhotit-reichen Kern in einer rekristallisierten Typ 5-Matrix. In der Matrix vom Typ 5 befindet sich kein Cu, während die Pyrrhotitkörner gut verteilt sind.

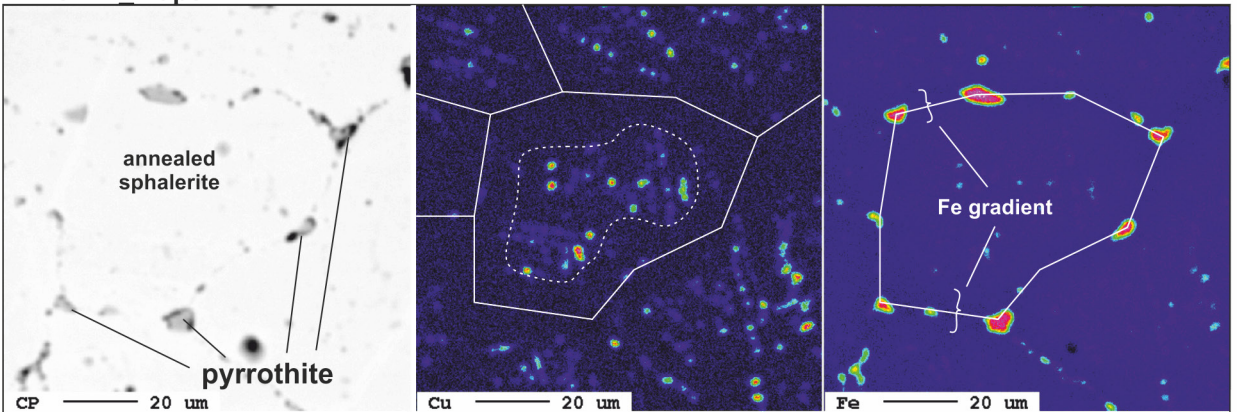
ment-Analysen. Es wurden in Nauders 37-Knappental, Nauders 49-Sattlape, in Tösens 54-ObG und in 133-Schneeberg Poschhausstollen Karten erstellt. Die Ergebnisse zeigen ein komplexes Elementverhalten von Cu und Fe, andere Elementverteilungen konnten durch die geringe Sensitivität der Messungen nicht bestimmt werden.

Nauders 37-Knappental ist ein Cu-armes Vorkommen, in dem kaum Chalkopyrit nachgewiesen ist. Hier zeigen sich aber Pyrrhotin-Einschlüsse entlang von Typ 4 Sphalerit-Korngrenzen bzw. an Triplepunkten (Abbildung 13a). Zwischen den Einschlüssen aber sind die Grenzen klar Fe-verarmt. Diese Umverteilung von Fe nach Bildung der Korngrenzen verdeutlicht dass Pyrrhotin spät während oder nach Stufe 4 und vor Stufe 5 der paragenetischen Sequenz entstanden. Das Fe stammt also aus der direkten Nachbarschaft und wurde direkt von Zonen entlang der Korngrenzen mobilisiert.

## C: 49-24f map5



## B: 49-24f map3



## C: 49-24f map6

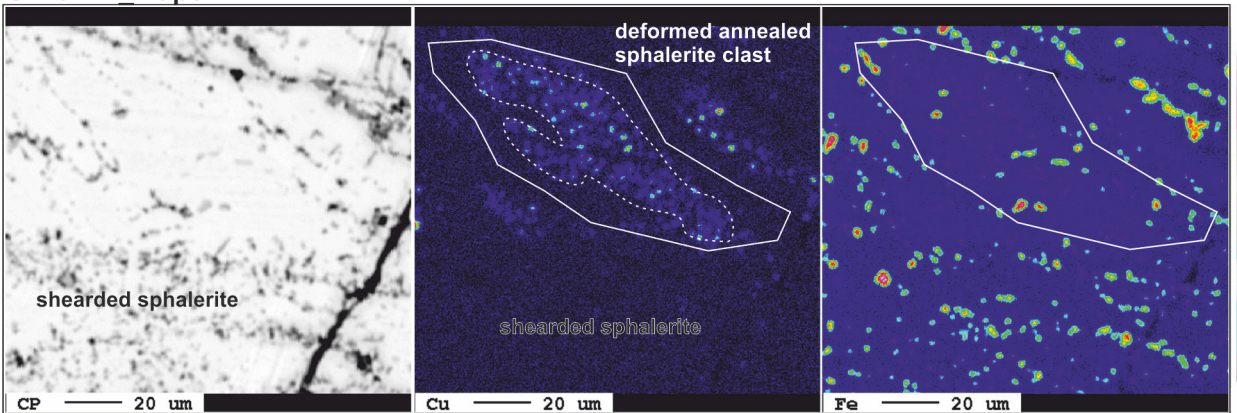


Abbildung 13: Elementkarten von Sphalerit: (a) 37-27h\_map1 zeigt zwei Pyrrhotiteinschlüsse entlang equilibrierter Korngrenzen von Typ 4-Sphalerit. (b) 133-VP23\_map2 zeigt kleine Chalkopyrit-Einschlüsse entlang der Korngrenzen des Typs 4. Teilweise Fe-abgereicherte Korngrenzen werden abgebildet. (c) 54-15p\_map2 zeigt einen Chalkopyrit-Einschluss in Typ 4-Sphalerit. Ein Cu-reicher, aber Fe-ärmer Halo um den Einschluss herum wird abgebildet.

Nauders 49-Sattlape ist ein Cu-reicheres Vorkommen und Chalkopyrit-Einschlüsse sind häufig. Abbildung 12 zeigt eine Reihe von Verteilungskarten, die die drei Sphalerite-Deformationstypen (Typen 1, 4, 5) abbilden. Der Typ 1 (Abbildung 12a) zeigt entlang der Wachstumszwillingsgrenzen eine deutliche Anreicherung von Pyrrhotin und Chalkopyrit, wobei die Verteilung beider Einschlusstypen heterogen ist, d.h., manche Lamellengrenzen zeigen nur eines der beiden Phasen. Der Typ 2 Sphalerit ist auch reich an feinen Cu und Fe Einschlüssen, sicherlich Relikte des Typ 1. Entlang der graden Korngrenzen zeigt der Typ 2 typische Pyrrhotin-Girlanden (Abbildung 12a,b). In einer 10-30  $\mu\text{m}$  breiten Zonen um die Korngrenzen ist Fe abgereichert. Diese Korngrenzen sind nicht mit Chalkopyrit imprägniert, obwohl auch Cu aus den Abreicherungszone mobilisiert wurde. Das Phänomen der Mobilität von Fe und Cu während Stufe 4 ist in allen ÖSK-Sphalerit-Vorkommen zu beobachten. Im höher metamorphisierten Schneeberg-Lagerstätte bilden sich allerdings Cu-Fe-reiche Girlanden entlang der Korngrenzen, teilweise auch Fe-abgereicherte Cu-Phasen (Abbildung 13b).

Auch die Typ-5 Rekrystallisate zeigen deutliche Umverteilungs-Texturen von Cu und Fe (Abbildung 12c). Pyrrhotin ist fein im Rekrystallinat verteilt, zeigt also ein passives Verhalten während der Deformation. Kupfer ist zwar noch in den Relikten von deformierten Typ-4 Sphaleriten zu erkennen, andererseits aber nicht in Typ-5. Während der Rekrystallisation ist Cu also komplett abgeführt worden.

Die Chalkopyrit-Einschlüsse in Tösens zeigen oft Halos aus feinsten (Fe-freien) Cu-Phasen (Abbildung 13c). Bereichsweise können diese auch entlang von Typ-4-Sphalerit Korngrenzen vorkommen.

### Laserablation ICPMS: Sphalerit

Es wurden 455 Laser-Ablations-Messungen an Sphaleriten von 45 Proben der wichtigen Vorkommen der ÖSK-Pb-Zn Domäne aufgenommen. Eisen ist stet in Gew.-% angegeben, alle anderen Elemente in ppm oder µg/g. Neben Zn und S gehören Fe und Cd zu den Hauptelementen (typischerweise >1 Gew.%) im Sphalerit. Nebenelemente, mit bis zu 0.1 Gew% (mit Phaseneinschlüssen auch höher) sind Mn, Cu, Pb, und Hg. Die „HT Metalle“ Ag, Ga, Ge, Co, In, Sn sind in Spuren von 10 bis 1000 ppm enthalten und weitere Metalle (Sb, Bi, Ni, As, Cr, Se) in Spuren bis 0.1 bis 100 ppm. Die statistische Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 4 aufgeführt, alle Spotanalysen sind im elektronischen *Anhang 1.2* aufgelistet.

### Ablationsspektren

Zeitaufgelöste Laserablationsspektren liefern qualitative Tiefenaufzeichnungen der Elementverteilungen. Durch die Variationen der Isotopensignalspektren ermöglicht dies die Detektion temporärer Ablation von Feststoffeinschlüssen. Die Laserablationsspektren wurden also verwendet, um feinste Einschlüsse zu identifizieren, die durch die initiale Datenreduktion (siehe Methodik) nicht erkannt und herausgefiltert wurden, bzw. durch die Petrographie nicht unbedingt bestimmt wurden. Ziel ist es, bestimmte Nebenelemente (bzw. Elementgruppen) mit Einschlüssen in Verbindung zu bringen. Resultierend werden die Elemente in drei Kategorien eingeteilt, die ihrer Verteilung entsprechen (1) vorherrschenden in Sphalerit, (2) gleichermaßen in Sphalerit und Einschlüssen und (3) vorherrschenden in Einschlüssen. Tabelle 5 listet für alle Erzvorkommen die identifizierten Einschlüsse (basierend auf Petrographie und Spektren-Analyse) mit assoziierten Elementen auf.

#### *Elemente in fester Lösung (Cd, Hg, Se)*

Glatte und horizontale Spektren der analysierten Isotope für Cd, Hg, Se legen eindeutig nahe, dass diese Elemente regelmäßig in Sphalerit eingefügt sind. Einschlüsse, die diese Elemente signifikant beeinflussen, wurden in den Proben nicht identifiziert. Daher sind die Statistiken für gefilterte und ungefilterte Datensätze (Tabelle 4) gleich oder sehr ähnlich. Ohne die Anwendung kristallographischer und nanomaßstäblicher analytischer Methoden muss man davon ausgehen, dass diese Elemente in Sphalerit in fester Lösung vorliegen und Zn (und S im Fall von Se) ersetzen.

#### *Elemente in fester Lösung und Phaseneinschlüssen (Fe, Cu, Co, In, Mn, Ga, V, Cr)*

Die analysierten Isotope für Mn, Co, In, Ga, Cr, und V zeigen zumeist glatte und horizontale Spektren, d. H. Sie sind im Sphalerit als feste Lösungen vorhanden. In einigen Proben sind sie durch Einschlüsse beeinflusst. Die Kovarianz bestimmter Hauptelemente (und Nebenelemente) belegen die Typen von Einschlussminerale: In den Proben wurden Karbonate (Mn Wirt), Glimmer (Ga, Cr Wirt), Ca-Silicate (Co, Cr Wirt), Cobaltit (Co Wirt) und seltener In-führender Cassiterit identifiziert (Tabelle 5). Abbildung 14a und b zeigen Beispiele solcher inhomogener Spektren.

Pyrrhotit- und Chalkopyrit-Krankheiten sind petrographisch meist recht einfach zu identifizieren, jedoch sind sie innerhalb der Spektren aufgrund eines ausgleichenden Mittelwerteffekts oft versteckt, bzw. manchmal durch intensive Varianz zu erkennen (Abbildung 14c). Pyrrhotit- und Chalkopyrit-Krankheiten können extreme Auswirkungen auf die lokale Cu- bzw. Fe-Konzentrationen in Sphalerit haben, was sich vor allem durch eine sehr hohe Streuung der Einzelmesswerte in einer Probe bemerkbar macht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Fe, Mn, Co, Ga, und In bevorzugt in Sphalerit-Fester Lösung vorliegen, aber mancherorts Sulphid-Einschlüsse untergeordnet Fe, Cu, und Co einbauen und Silikate und Karbonaten Mn, Ga, V, Cr. In Tösens-Oberbergler Gang ist Indium in feinsten Sn-Phasen (Kassiterit, Stannit) eingebaut (Abbildung 9b).

#### *Element vorherrschend in Phaseneinschlüssen (Pb, Sb, Ag, As, Ni, Sn, Ge, Bi)*

In vielen Spektren weisen die untersuchten Isotope für Pb, Sb, Ag, As, Ni, Sn, Ge, und Bi signifikante Heterogenitäten auf, die auf Fremdeinschlüsse hindeuten. Galenit-Netze (Abbildung 8d) sind lokal ebenfalls Teil des Sphalerit-Spektrum, wenn diese örtlich nicht isoliert werden konnten. In diesen Fällen macht sich

Tabelle 4: Zusammenfassung der gefilterten und ungefilterten Daten für jedes Vorkommen.

			Fe [wt%]	Cd [ $\mu\text{g/g}$ ]	Ag [ $\mu\text{g/g}$ ]	As [ $\mu\text{g/g}$ ]	Bi [ $\mu\text{g/g}$ ]	Co [ $\mu\text{g/g}$ ]
<b>133 (St.Martin) Schneeberg</b>	all (n = 215 spots)	mean $\pm$ 1s	8.36 $\pm$ 3.19	4172.2 $\pm$ 877.2	22.5 $\pm$ 55.4	0.3 $\pm$ 0.3	0.25 $\pm$ 0.41	139.1 $\pm$ 137.8
		median	8.2	4064.25	6.64	0.19	0.02	87.95
		min - max	0.25 - 10.95	2855.1 - 6006	0.9 - 232.9	0 - 1.3	0.01 - 1.66	20.4 - 478.7
filtered (n = 16 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	8.23 $\pm$ 0.61	4158.4 $\pm$ 882	13.7 $\pm$ 30	0.2 $\pm$ 0.2	0.15 $\pm$ 0.21	139.6 $\pm$ 137.9
		median	8.2	4060.50	5.19	0.16	0.02	87.28
		min - max	7.04 - 9.57	2859 - 6040	0.9 - 128.2	0.1 - 0.8	0.01 - 0.77	20.2 - 483
<b>37 (Knappental) Nauders</b>	all (n = 73 spots)	mean $\pm$ 1s	6.42 $\pm$ 0.58	1734.4 $\pm$ 137.6	36.1 $\pm$ 20.6	0.4 $\pm$ 0.3	0.02 $\pm$ 0.01	33.3 $\pm$ 9.8
		median	6.8	1716.50	28.60	0.06	0.01	28.84
		min - max	0.57 - 2.45	1516 - 1994.4	15 - 82.5	0.1 - 0.8	0.01 - 0.04	20.7 - 53
filtered (n = 7 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	6.46 $\pm$ 0.61	1688.5 $\pm$ 77.7	26.1 $\pm$ 8.4	0.1 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0	31.4 $\pm$ 7.5
		median	6.7	1711.00	25.26	0.06	0.01	28.84
		min - max	5.26 - 7.05	1538 - 1782.5	12.8 - 35.3	0 - 0.1	0.01 - 0.01	19.5 - 44.2
<b>42 (Knappenkar) Nauders</b>	all (n = 50 spots)	mean $\pm$ 1s	5.76 $\pm$ 0.57	1672.1 $\pm$ 157.1	36.1 $\pm$ 37.3	14 $\pm$ 12.2	6.39 $\pm$ 5.53	61.6 $\pm$ 11.7
		median	5.1	1673.00	13.40	1.66	3.30	52.99
		min - max	1.45 - 2.93	1437 - 1887.4	8.5 - 107.5	0.7 - 32.3	0.02 - 14.64	50.2 - 81.5
filtered (n = 5 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	5.83 $\pm$ 1.38	1663.6 $\pm$ 154.4	15.1 $\pm$ 9.8	0.8 $\pm$ 0.9	1.2 $\pm$ 2.01	59.6 $\pm$ 12.7
		median	5.1	1673.00	12.68	0.25	0.27	52.28
		min - max	4.84 - 8.56	1434.5 - 1874.5	6.4 - 32.8	0.1 - 2.1	0.01 - 5.23	46.9 - 80.4
<b>45 (Tschejoch) Nauders</b>	all (n = 29 spots)	mean $\pm$ 1s	5.35 $\pm$ 0.32	1984.9 $\pm$ 95.8	36 $\pm$ 0.6	64.3 $\pm$ 42.2	0.02 $\pm$ 0.01	304.9 $\pm$ 106.6
		median	5.5	1927.00	36.54	20.33	0.02	217.58
		min - max	0.66 - 1.44	1857.9 - 2089.1	35.4 - 36.9	10.4 - 113.4	0.02 - 0.03	195.3 - 449.3
filtered (n = 3 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	5.41 $\pm$ 0.08	1968.2 $\pm$ 93.8	33.4 $\pm$ 4	9.5 $\pm$ 12.5	0.02 $\pm$ 0.01	299.2 $\pm$ 133.5
		median	5.4	2017.00	31.50	0.93	0.02	270.15
		min - max	5.31 - 5.49	1837 - 2050.5	29.7 - 39	0.3 - 27.2	0.01 - 0.03	152.1 - 475.3
<b>49 (Sattalalpe) Nauders</b>	all (n = 30 spots)	mean $\pm$ 1s	6.53 $\pm$ 1.44	1428.8 $\pm$ 168.6	82.4 $\pm$ 8.9	11 $\pm$ 7.7	0 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0.1
		median	6.6	1383.00	70.05	2.10	0.01	0.12
		min - max	1.84 - 5.19	1211.3 - 1622.1	72.8 - 94.3	0.4 - 18.8	0 - 0.01	0 - 0.3
filtered (n = 3 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	6.03 $\pm$ 0.6	1306 $\pm$ 74.8	62.8 $\pm$ 10.4	0.2 $\pm$ 0.1	0.01 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0.1
		median	6.4	1297.50	69.10	0.24	0.01	0.12
		min - max	5.18 - 6.55	1219 - 1401.5	48.2 - 71.2	0.2 - 0.3	0.01 - 0.01	0 - 0.2
<b>51 (Hochjoch-ObG) Tösens</b>	all (n = 29 spots)	mean $\pm$ 1s	5.64 $\pm$ 1.61	2765.3 $\pm$ 29.5	29.4 $\pm$ 8.5	0.4 $\pm$ 0.3	0.01 $\pm$ 0	71.6 $\pm$ 60
		median	5.5	2782.50	21.73	0.12	0.01	68.09
		min - max	0.49 - 4.44	2725.7 - 2796.2	23.3 - 41.4	0.2 - 0.8	0.01 - 0.01	8.3 - 152.2
filtered (n = 3 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	5.63 $\pm$ 0.21	2747.7 $\pm$ 70	13.8 $\pm$ 5.6	0.1 $\pm$ 0.1	0.01 $\pm$ 0	77.9 $\pm$ 63.5
		median	5.5	2782.50	9.95	0.10	0.01	68.09
		min - max	5.47 - 5.93	2650 - 2810.5	9.7 - 21.7	0 - 0.2	0.01 - 0.01	5.4 - 160.2
<b>54-15 (Tösens-ObG) Tösens</b>	all (n = 100 spots)	mean $\pm$ 1s	5.27 $\pm$ 0.39	2129 $\pm$ 190.8	37.1 $\pm$ 11.6	1.7 $\pm$ 3	0.02 $\pm$ 0.02	445.1 $\pm$ 182.9
		median	5.3	2128.00	31.80	0.08	0.01	440.85
		min - max	0.4 - 1.59	1794.3 - 2422.8	16.3 - 61.1	0 - 10.3	0.01 - 0.05	86.2 - 705.5
filtered (n = 10 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	5.27 $\pm$ 0.53	2104.2 $\pm$ 161.4	28.3 $\pm$ 8.4	0.1 $\pm$ 0.1	0.01 $\pm$ 0.01	473 $\pm$ 224.5
		median	5.3	2128.00	29.08	0.07	0.01	433.30
		min - max	4.28 - 6.01	1799.5 - 2425	15.1 - 40.6	0 - 0.2	0.01 - 0.04	89.3 - 937.5
<b>54-16 (Tösens-ObG) Tösens</b>	all (n = 49 spots)	mean $\pm$ 1s	4.18 $\pm$ 0.33	1591.6 $\pm$ 115.5	19.5 $\pm$ 12.5	0.1 $\pm$ 0.1	0.01 $\pm$ 0	455.1 $\pm$ 104.5
		median	4.2	1545.00	14.08	0.05	0.01	453.35
		min - max	0.26 - 1.09	1475.1 - 1753.4	10 - 44.1	0 - 0.2	0.01 - 0.01	286.4 - 596.9
filtered (n = 5 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	4.17 $\pm$ 0.22	1589.2 $\pm$ 111.4	15.8 $\pm$ 5.8	0.1 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0	456.5 $\pm$ 107.6
		median	4.2	1545.00	14.08	0.05	0.01	453.35
		min - max	3.8 - 4.48	1475 - 1745.5	9.2 - 26.4	0 - 0.1	0.01 - 0.01	286.1 - 596.2
<b>55 (Tauferer Spitz- ObG) Tösens</b>	all (n = 20 spots)	mean $\pm$ 1s	5.22 $\pm$ 0.09	1859.4 $\pm$ 87.2	19.4 $\pm$ 8.6	0.8 $\pm$ 0.6	0.03 $\pm$ 0	94.7 $\pm$ 13.8
		median	5.2	1864.00	19.00	0.19	0.02	97.37
		min - max	0.38 - 0.56	1772.2 - 1946.6	10.8 - 28	0.2 - 1.5	0.03 - 0.04	80.9 - 108.6
filtered (n = 2 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	5.22 $\pm$ 0.05	1864 $\pm$ 96	19 $\pm$ 8.2	0.1 $\pm$ 0	0.02 $\pm$ 0.02	97.4 $\pm$ 15.3
		median	5.2	1864.00	19.00	0.06	0.02	97.40
		min - max	5.17 - 5.27	1768 - 1960	10.8 - 27.2	0.1 - 0.1	0.01 - 0.04	82.1 - 112.7
<b>56 (Sudleskopf- ObG) Tösens</b>	all (n = 5 spots)	mean $\pm$ 1s	4.09 $\pm$ 0	2218.4 $\pm$ 0	127.8 $\pm$ 0	6.4 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0	79.7 $\pm$ 0
		median	3.9	2209.00	105.00	0.83	0.01	5.13
		min - max	0.36 - 0.36	2218.4 - 2218.4	127.8 - 127.8	6.4 - 6.4	0.01 - 0.01	79.7 - 79.7
filtered (n = 1 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	3.92 $\pm$ 0	2209 $\pm$ 0	29 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0	5.1 $\pm$ 0
		median	3.9	2209.00	29.00	0.24	0.01	5.13
		min - max	3.92 - 3.92	2209 - 2209	29 - 29	0.2 - 0.2	0.01 - 0.01	5.1 - 5.1
<b>84 (Wörgetal) Sellrain (Cu-Fe)</b>	all (n = 20 spots)	mean $\pm$ 1s	8.06 $\pm$ 1.31	2417.9 $\pm$ 416.7	51.7 $\pm$ 7.4	1164.9 $\pm$ 1147	6.54 $\pm$ 4.01	38.5 $\pm$ 32.4
		median	7.9	2428.50	52.08	8.65	3.11	38.38
		min - max	1.88 - 4.5	2001.2 - 2834.5	44.4 - 59.1	17.9 - 2311.8	2.53 - 10.55	6.1 - 70.9
filtered (n = 2 samples)	mean $\pm$ 1s	mean $\pm$ 1s	7.94 $\pm$ 0.23	2428.5 $\pm$ 452.5	52.1 $\pm$ 7.6	6 $\pm$ 2.4	2.91 $\pm$ 0.96	38.4 $\pm$ 32.3
		median	7.9	2428.50	52.08	5.98	2.91	38.38
		min - max	7.71 - 8.16	1976 - 2881	44.5 - 59.7	3.6 - 8.4	1.95 - 3.87	6.1 - 70.7



Tabelle 4 (weiter): Zusammenfassung der gefilterten und ungefilterten Daten für jedes Vorkommen.

			Cr [µg/g]	Cu [µg/g]	Ga [µg/g]	Ge [µg/g]	Hg [µg/g]	In [µg/g]
<b>133 (St.Martin)</b>	all (n = 215 spots)	mean ± 1s	0.6 ± 0.2	924.1 ± 1408.8	12.7 ± 18.7	0.1 ± 0	418.2 ± 341.7	58.9 ± 72.3
		median	0.49	175.20	4.82	0.06	239.27	23.33
		min - max	0.3 - 1.1	55.8 - 4965	1.3 - 64.2	0 - 0.1	7 - 1141.4	3.4 - 265.7
<b>Schneeberg</b>	filtered (n = 16 samples)	mean ± 1s	0.5 ± 0.1	196.3 ± 131.7	12.8 ± 18.9	0.1 ± 0	359.3 ± 309.4	59.1 ± 72.6
		median	0.49	171.98	4.82	0.06	301.14	23.33
		min - max	0.3 - 0.7	49.2 - 513.5	1.3 - 65.2	0 - 0.1	7 - 1137	3.4 - 267.3
<b>37 (Knappental)</b>	all (n = 73 spots)	mean ± 1s	0.8 ± 0.2	487.5 ± 961.9	0.8 ± 0.5	0.1 ± 0	48.3 ± 6.8	2.2 ± 0.8
		median	0.67	59.20	0.37	0.05	49.20	1.84
		min - max	0.6 - 1.4	36.2 - 2831.6	0.3 - 2	0 - 0.2	34.9 - 56.3	1.3 - 4
<b>Nauders</b>	filtered (n = 7 samples)	mean ± 1s	0.7 ± 0.1	51.4 ± 10.2	0.5 ± 0.2	0 ± 0	48.5 ± 4.7	1.9 ± 0.8
		median	0.67	50.60	0.35	0.05	49.20	1.79
		min - max	0.6 - 0.8	37.9 - 68.3	0.3 - 0.7	0 - 0.1	41.8 - 55.1	1.2 - 3.7
<b>42 (Knappenkar)</b>	all (n = 50 spots)	mean ± 1s	0.8 ± 0.2	456 ± 402.9	5.4 ± 3.8	0.1 ± 0	39.7 ± 4.9	247.8 ± 68.1
		median	0.66	295.75	3.45	0.06	38.80	232.10
		min - max	0.6 - 1.1	184.4 - 1257.6	0.6 - 12.1	0.1 - 0.1	33.1 - 48.1	144.3 - 328.2
<b>Nauders</b>	filtered (n = 5 samples)	mean ± 1s	0.7 ± 0.1	254.2 ± 50.4	4.6 ± 3.4	0.1 ± 0	39.6 ± 4.8	239 ± 83.8
		median	0.66	279.10	3.45	0.06	38.80	232.10
		min - max	0.6 - 1	163.1 - 296	0.4 - 9.9	0 - 0.1	32.3 - 47.3	99 - 337
<b>45 (Tscheyjoch)</b>	all (n = 29 spots)	mean ± 1s	0.6 ± 0.1	457.3 ± 167.6	68.1 ± 22.8	123.6 ± 52.5	64.9 ± 4.6	13.5 ± 3
		median	0.57	340.85	50.69	72.75	60.05	12.56
		min - max	0.6 - 0.7	241.2 - 649.8	38 - 93.2	58.3 - 186.7	59.3 - 70.6	10.2 - 17.4
<b>Nauders</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0	311 ± 97.5	63.2 ± 24.5	16.1 ± 22.6	63.1 ± 5	14.5 ± 3.2
		median	0.57	360.00	59.50	0.23	63.20	14.78
		min - max	0.6 - 0.6	174.9 - 398	35.2 - 94.8	0.1 - 48	56.9 - 69.2	10.4 - 18.2
<b>49 (Sattelalpe)</b>	all (n = 30 spots)	mean ± 1s	0.6 ± 0.1	2779.9 ± 2046.7	5.4 ± 1.6	0.1 ± 0.1	18.4 ± 3.3	0.3 ± 0.1
		median	0.59	953.00	4.13	0.03	13.91	0.41
		min - max	0.6 - 0.7	124.3 - 5104.7	4.2 - 7.6	0 - 0.2	14 - 21.9	0.2 - 0.5
<b>Nauders</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0.1	319.8 ± 261.3	5 ± 2	0.1 ± 0	16.4 ± 3.7	0.3 ± 0.1
		median	0.58	150.00	3.74	0.04	13.91	0.26
		min - max	0.6 - 0.7	120.4 - 689	3.5 - 7.8	0 - 0.1	13.6 - 21.6	0.2 - 0.4
<b>51 (Hochjoch-ObG)</b>	all (n = 29 spots)	mean ± 1s	0.5 ± 0	270.4 ± 122	756.6 ± 1025.5	18.6 ± 13.4	41 ± 4.9	64.3 ± 17.6
		median	0.55	179.00	35.67	3.25	39.98	58.59
		min - max	0.5 - 0.6	160.4 - 440.5	24.5 - 2206.8	4.7 - 36.6	35.3 - 47.2	46.6 - 88.3
<b>Tösens</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	0.5 ± 0.1	156.4 ± 16.6	293.7 ± 372.2	0.5 ± 0.5	40.7 ± 5	62.8 ± 16.8
		median	0.55	149.60	35.67	0.23	39.98	58.59
		min - max	0.5 - 0.6	140.3 - 179.3	25.5 - 820	0.1 - 1.2	34.9 - 47.1	44.7 - 85.1
<b>54-15 (Tösens-ObG)</b>	all (n = 100 spots)	mean ± 1s	0.7 ± 0.4	886.6 ± 848.5	9.6 ± 4.6	6.9 ± 8.8	331 ± 120.6	54.1 ± 48.8
		median	0.58	337.75	7.56	0.46	277.18	36.90
		min - max	0.5 - 1.8	129.3 - 2780.4	3.6 - 20.8	0.2 - 26.4	213.9 - 601.4	1.7 - 141.2
<b>Tösens</b>	filtered (n = 10 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0.1	222.2 ± 102.6	7.1 ± 4.3	0.4 ± 0.4	338.2 ± 124.4	50 ± 46.3
		median	0.58	197.25	6.47	0.33	277.18	36.90
		min - max	0.5 - 0.7	91.1 - 422.6	1.7 - 18.6	0.1 - 1.2	211.2 - 599.7	1.6 - 131.3
<b>54-16 (Tösens-ObG)</b>	all (n = 49 spots)	mean ± 1s	0.5 ± 0.1	188.4 ± 117.2	32.4 ± 6.1	136.9 ± 58.7	86.8 ± 19.6	16 ± 5.4
		median	0.55	112.45	29.44	111.00	76.20	18.31
		min - max	0.4 - 0.6	116.8 - 421.1	25.8 - 42.2	65.1 - 204.9	70.4 - 124.3	6.6 - 22.6
<b>Tösens</b>	filtered (n = 5 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0.1	119 ± 19.9	31.4 ± 7.5	1.6 ± 1.9	86.3 ± 18.9	16.4 ± 6.2
		median	0.55	112.45	29.44	0.34	76.20	18.31
		min - max	0.4 - 0.6	100.9 - 157.7	20.5 - 42	0.1 - 5	70.9 - 122.4	5 - 22.2
<b>55 (Taufere Spitz-ObG) Tösens</b>	all (n = 20 spots)	mean ± 1s	0.5 ± 0	519.5 ± 323.3	6.2 ± 3.2	45.3 ± 45	124.1 ± 9.8	13.2 ± 0.3
		median	0.55	119.55	4.27	26.54	123.73	12.68
		min - max	0.5 - 0.5	196.2 - 842.8	3 - 9.5	0.3 - 90.3	114.3 - 133.9	12.9 - 13.4
<b>Tösens</b>	filtered (n = 2 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0	116.1 ± 7	4.3 ± 3.7	0.1 ± 0	123.7 ± 9.9	12.7 ± 0.2
		median	0.55	116.08	4.27	0.05	123.73	12.68
		min - max	0.6 - 0.6	109.1 - 123.1	0.5 - 8	0 - 0.1	113.9 - 133.6	12.5 - 12.9
<b>56 (Sudleskopf-ObG) Tösens</b>	all (n = 5 spots)	mean ± 1s	0.6 ± 0	1539.6 ± 0	3.2 ± 0	2 ± 0	232.8 ± 0	56.8 ± 0
		median	0.58	1373.00	2.56	0.58	222.80	86.90
		min - max	0.6 - 0.6	1539.6 - 1539.6	3.2 - 3.2	2 - 2	232.8 - 232.8	56.8 - 56.8
<b>Tösens</b>	filtered (n = 1 samples)	mean ± 1s	0.6 ± 0	241 ± 0	2.6 ± 0	0.3 ± 0	222.8 ± 0	86.9 ± 0
		median	0.58	241.00	2.56	0.28	222.80	86.90
		min - max	0.6 - 0.6	241 - 241	2.6 - 2.6	0.3 - 0.3	222.8 - 222.8	86.9 - 86.9
<b>84 (Wörgetal)</b>	all (n = 20 spots)	mean ± 1s	0.8 ± 0.1	12427.8 ± 2615.9	1.5 ± 0.5	0.1 ± 0	11.4 ± 1	15.4 ± 8.1
		median	0.84	12542.50	1.41	0.13	10.87	15.02
		min - max	0.7 - 1	9811.9 - 15043.7	1 - 1.9	0.1 - 0.2	10.3 - 12.4	7.3 - 23.6
<b>Sellrain (Cu-Fe)</b>	filtered (n = 2 samples)	mean ± 1s	0.8 ± 0.2	1128 ± 269	1.4 ± 0.4	0.1 ± 0	10.9 ± 0.4	15 ± 7.7
		median	0.78	1128.00	1.41	0.14	10.87	15.02
		min - max	0.6 - 0.9	859 - 1397	1 - 1.8	0.1 - 0.2	10.5 - 11.3	7.3 - 22.7

Tabelle 4 (weiter): Zusammenfassung der gefilterten und ungefilterten Daten für jedes Vorkommen.

			Mn [µg/g]	Ni [µg/g]	Pb [µg/g]	Sb [µg/g]	Se [µg/g]	Sn [µg/g]
<b>133 (St.Martin)</b>	all (n = 215 spots)	mean ± 1s	638.3 ± 745.2	0.5 ± 0.5	115.2 ± 251	5.4 ± 9.5	24.1 ± 32.4	1.7 ± 1.2
		median	266.03	0.15	4.13	2.01	14.38	0.87
		min - max	154.3 - 2984.7	0 - 1.7	1.5 - 1020.3	0.7 - 40.2	9.8 - 149	0.7 - 5.1
<b>Schneeberg</b>	filtered (n = 16 samples)	mean ± 1s	474.3 ± 406.9	0.2 ± 0.2	35.9 ± 78.1	3.7 ± 6.3	15.1 ± 4	1.1 ± 0.6
		median	267.60	0.18	4.35	1.71	14.38	0.83
		min - max	154.8 - 1729.5	0 - 0.7	1.5 - 262.4	0.5 - 26.2	7.5 - 21.5	0.4 - 2.5
<b>37 (Knappental)</b>	all (n = 73 spots)	mean ± 1s	315.4 ± 73.3	2.2 ± 1.6	319.2 ± 346.7	8 ± 4.1	11.9 ± 0.7	0.3 ± 0.1
		median	344.75	1.20	85.00	8.37	12.00	0.21
		min - max	184.1 - 405.9	0.8 - 5.2	28.5 - 1130.2	2.8 - 14.2	10.9 - 12.9	0.2 - 0.4
<b>Nauders</b>	filtered (n = 7 samples)	mean ± 1s	311.4 ± 70.2	1.2 ± 0.7	23.3 ± 15.5	5.1 ± 4.1	11.9 ± 0.8	0.2 ± 0.1
		median	344.75	1.20	20.41	2.79	12.00	0.21
		min - max	177.5 - 375	0.3 - 2.4	5.1 - 56	1.8 - 12.6	10.7 - 13	0.1 - 0.3
<b>42 (Knappenkar)</b>	all (n = 50 spots)	mean ± 1s	321.5 ± 97	3.8 ± 2.8	2504.4 ± 4603.8	25.7 ± 21.1	14.9 ± 0.8	2.2 ± 2.1
		median	257.55	1.95	18.30	16.20	14.60	0.75
		min - max	164.9 - 438.9	1.3 - 8.9	20.1 - 11701.1	5.1 - 65.5	13.7 - 16	0.5 - 5.8
<b>Nauders</b>	filtered (n = 5 samples)	mean ± 1s	261.1 ± 114.1	1.6 ± 0.6	49.6 ± 75.4	15.8 ± 13.5	14.8 ± 0.8	1.8 ± 1.6
		median	257.55	1.42	10.46	11.05	14.60	0.75
		min - max	114 - 409.3	1 - 2.7	6.3 - 200	2.4 - 41.5	13.8 - 16.1	0.4 - 4.6
<b>45 (Tscheyjoch)</b>	all (n = 29 spots)	mean ± 1s	110.2 ± 27.4	15.4 ± 5.2	94.7 ± 42.4	115.5 ± 128.4	12.8 ± 1.2	3.9 ± 1.7
		median	112.65	5.95	93.30	21.23	13.03	2.31
		min - max	79.6 - 146.1	8.3 - 20.4	48.2 - 150.8	21.8 - 297.1	11.2 - 13.8	2.4 - 6.2
<b>Nauders</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	99.5 ± 26.8	3.3 ± 3	42 ± 12.9	10.7 ± 2.8	12.9 ± 1.2	1.9 ± 0.2
		median	89.00	1.58	46.90	9.43	13.35	1.99
		min - max	73.2 - 136.3	0.8 - 7.6	24.4 - 54.7	8.2 - 14.6	11.3 - 14.1	1.6 - 2.1
<b>49 (Sattalalpe)</b>	all (n = 30 spots)	mean ± 1s	447.1 ± 11.5	0.3 ± 0.3	373.7 ± 49.9	30.5 ± 3.1	12 ± 0.9	2.4 ± 1.4
		median	459.40	0.06	286.15	26.47	12.30	1.95
		min - max	436.9 - 463.1	0.1 - 0.6	306.7 - 426.2	28.3 - 34.9	10.7 - 12.7	0.7 - 4.2
<b>Nauders</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	375.3 ± 70.3	0.1 ± 0	201.6 ± 68.1	22.2 ± 4.1	11.3 ± 1.4	1.7 ± 0.9
		median	419.20	0.05	202.00	24.07	11.80	1.67
		min - max	276.1 - 430.7	0 - 0.1	118 - 284.8	16.4 - 25.9	9.3 - 12.7	0.6 - 2.9
<b>51 (Hochjoch-ObG)</b>	all (n = 29 spots)	mean ± 1s	50.5 ± 5.2	1.2 ± 0.8	180.3 ± 131.6	50.4 ± 28.1	12.9 ± 0.4	4.5 ± 4.2
		median	49.24	0.52	11.36	10.02	12.80	0.77
		min - max	44.5 - 57.1	0.5 - 2.3	5.4 - 322.9	10.8 - 74.2	12.4 - 13.1	0.2 - 10.3
<b>Tösens</b>	filtered (n = 3 samples)	mean ± 1s	50.3 ± 4.5	1 ± 0.9	5 ± 3.2	4.1 ± 3.9	13 ± 0.4	0.4 ± 0.2
		median	49.24	0.48	3.77	1.46	12.80	0.52
		min - max	45.4 - 56.3	0.2 - 2.2	1.9 - 9.4	1.2 - 9.6	12.5 - 13.6	0.1 - 0.6
<b>54-15 (Tösens-ObG)</b>	all (n = 100 spots)	mean ± 1s	54.3 ± 16.6	2.2 ± 2	347.4 ± 784.1	41.2 ± 23.8	15 ± 2	296.1 ± 343.6
		median	46.11	1.33	35.24	23.65	13.78	11.06
		min - max	34.1 - 90.8	0.5 - 7	14.8 - 2692.6	19.6 - 104.9	12.7 - 18.8	3.1 - 1143.2
<b>Tösens</b>	filtered (n = 10 samples)	mean ± 1s	50.4 ± 11.1	1 ± 0.7	22.1 ± 11.2	18.6 ± 11.3	14.6 ± 2	3.8 ± 2
		median	45.81	0.86	24.81	20.60	13.78	3.28
		min - max	35.5 - 75	0.3 - 2.4	4.5 - 43.7	3.5 - 38.9	12.6 - 18.8	1.7 - 8.7
<b>54-16 (Tösens-ObG)</b>	all (n = 49 spots)	mean ± 1s	100.2 ± 103.1	2.9 ± 1.7	714.3 ± 675.8	23.2 ± 23.9	12.1 ± 0.7	51.1 ± 52
		median	59.83	3.18	44.31	11.45	11.97	1.39
		min - max	32.8 - 304.6	0.3 - 5.6	55.1 - 1849.9	1.1 - 69.6	11.2 - 13.1	1.3 - 145.8
<b>Tösens</b>	filtered (n = 5 samples)	mean ± 1s	91 ± 89.1	2 ± 1.3	24.5 ± 15	8.8 ± 7.1	12.2 ± 0.7	1.6 ± 1
		median	59.83	2.67	23.00	7.38	11.97	1.06
		min - max	30.6 - 267	0.3 - 3.2	7 - 42.9	0.9 - 21.1	11.3 - 13.3	0.7 - 3.5
<b>55 (Tauferer Spitz-ObG) Tösens</b>	all (n = 20 spots)	mean ± 1s	69.8 ± 1.9	4.8 ± 3.2	88.4 ± 71.6	6.9 ± 0.5	16.8 ± 3.2	0.2 ± 0
		median	70.38	4.45	28.84	3.86	15.80	0.17
		min - max	67.9 - 71.7	1.6 - 8	16.8 - 160	6.4 - 7.3	13.6 - 20	0.2 - 0.2
<b>Tösens</b>	filtered (n = 2 samples)	mean ± 1s	70.4 ± 0.5	3.4 ± 1.8	14.6 ± 4.3	2.8 ± 0.7	15.8 ± 2.2	0.2 ± 0
		median	70.38	3.43	14.56	2.81	15.80	0.17
		min - max	69.9 - 70.9	1.6 - 5.2	10.2 - 18.9	2.2 - 3.5	13.7 - 18	0.2 - 0.2
<b>56 (Sudleskopf-ObG) Tösens</b>	all (n = 5 spots)	mean ± 1s	13.2 ± 0	0.8 ± 0	144.5 ± 0	281.5 ± 0	11.4 ± 0	132.3 ± 0
		median	14.17	0.61	42.00	239.00	11.50	14.6
		min - max	13.2 - 13.2	0.8 - 0.8	144.5 - 144.5	281.5 - 281.5	11.4 - 11.4	132.3 - 132.3
<b>Tösens</b>	filtered (n = 1 samples)	mean ± 1s	14.2 ± 0	0 ± 0	10.2 ± 0	27 ± 0	11.5 ± 0	1.4 ± 0
		median	14.17	0.03	10.16	27.00	11.50	1.42
		min - max	14.2 - 14.2	0 - 0	10.2 - 10.2	27 - 27	11.5 - 11.5	1.4 - 1.4
<b>84 (Wörgetal)</b>	all (n = 20 spots)	mean ± 1s	1659.4 ± 382.5	0.2 ± 0.1	1356 ± 1314.7	13.5 ± 12.7	30 ± 3.5	1.3 ± 0.9
		median	1600.75	0.19	1187.53	10.69	29.38	0.82
		min - max	1276.9 - 2041.9	0.2 - 0.3	41.3 - 2670.7	0.8 - 26.2	26.5 - 33.5	0.5 - 2.2
<b>Sellrain (Cu-Fe)</b>	filtered (n = 2 samples)	mean ± 1s	1600.8 ± 379.3	0.2 ± 0	35.6 ± 16.1	8 ± 7.5	29.4 ± 4.2	0.7 ± 0.5
		median	1600.75	0.19	35.55	8.01	29.38	0.7
		min - max	1221.5 - 1980	0.2 - 0.2	19.5 - 51.6	0.5 - 15.5	25.2 - 33.6	0.2 - 1.2

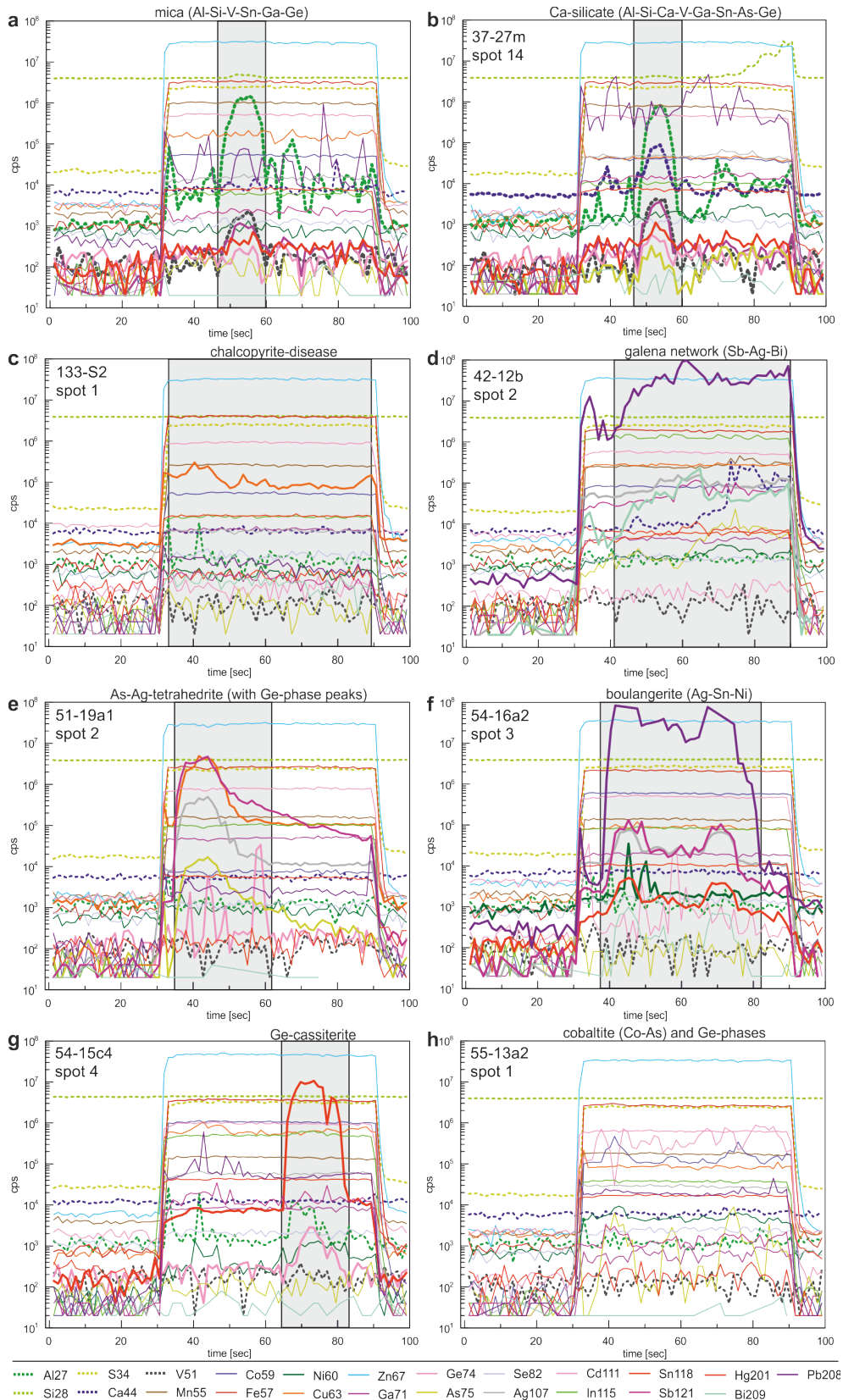


Abbildung 14: Beispiele von Laserablationsspektren die verschiedene feste Einschlüsse in Sphalerit zeigen. Elemente durch Einschlüsse kontrolliert, sind in fetten Linien dargestellt und diejenigen, die nicht quantifiziert werden („monitoring elements“), sind in gestrichelten Linien dargestellt. (a) Glimmer-Einschluss mit einer Zunahme von Al, Si, V, Sn, Ga und Ge; (b) Ca-Silikat mit einer Zunahme von Al, Ca, Si, V, Ga, Sn, As und Ge. (c) Chalkopyrit-Krankheit mit unruhigem Cu Spektrum; (d) feine Bleiglanz-Einschlüsse wirken sich auch auf Bi und Ag aus; (e) Ag-reiches As-Tetrahedrit mit assoziierten Ge-haltigen Phasen; (f) Ag-Sn-(Ni)-führender Pb-Sb-Sulfosalze (Boulangerit oder Jamesonit); (g) Ge-führender Kassiterit; (h) Unruhige Co, As und Ge Spektren weisen auf feine Cobaltit- und Ge-haltige Phasen hin.

eine starke Streuung des Pb-Spektrums bemerkbar und korrelierend Sb-Bi-Ag (Abbildung 14d). Abbildung 14e-h zeigen weitere Beispiele von As-Tetraedrit (Cu, Sb, As, Ag), Boulangerit (Pb, Sb, Ag, Sn, Ni), Kassiterit (Sn, Ge) und Cobaltit (Co, As, Ge?). Die Eliminierung von Festeinschluss-bezogene Daten zeigt, dass feste Einschlüsse bei weitem der dominierende Wirt für diese Gruppe von Elementen sind gegenüber feste Lösung in Sphalerite (Tabelle 4).

### Datenvarianz innerhalb von Proben

Feste Einschlüsse haben einen signifikanten Einfluss auf die Sphalerit-Chemie (siehe vorheriger Abschnitt). Der Vergleich von gefiltertem gegen ungefiltertem Datensatz (Tabelle 4), erlaubt eine genauere Evaluierung der Beeinflussung von Phasen-Einschlüsse auf die Sphalerit-Chemie. Die Verhältnisse von ungefilterten zu gefilterten Medianwerten (Abbildung 15a) dienen als semiquantitative Proxies für die Wirkung fester Einschlüsse auf die Elementkonzentration. Ein Quotient ungefiltert/gefiltert von 1 bedeutet, dass es keine signifikanten Einschlüsse gibt, die das Element beeinflussen. Hieraus lässt sich das qualitative Ergebnis aus Petrographie und Spektenanalyse bezüglich des Verhältnisses Festlösung gegen Phaseneinschluss (siehe oben) weiter quantifizieren und eine Reihenfolge unter den Elementen generieren. Die Vari-

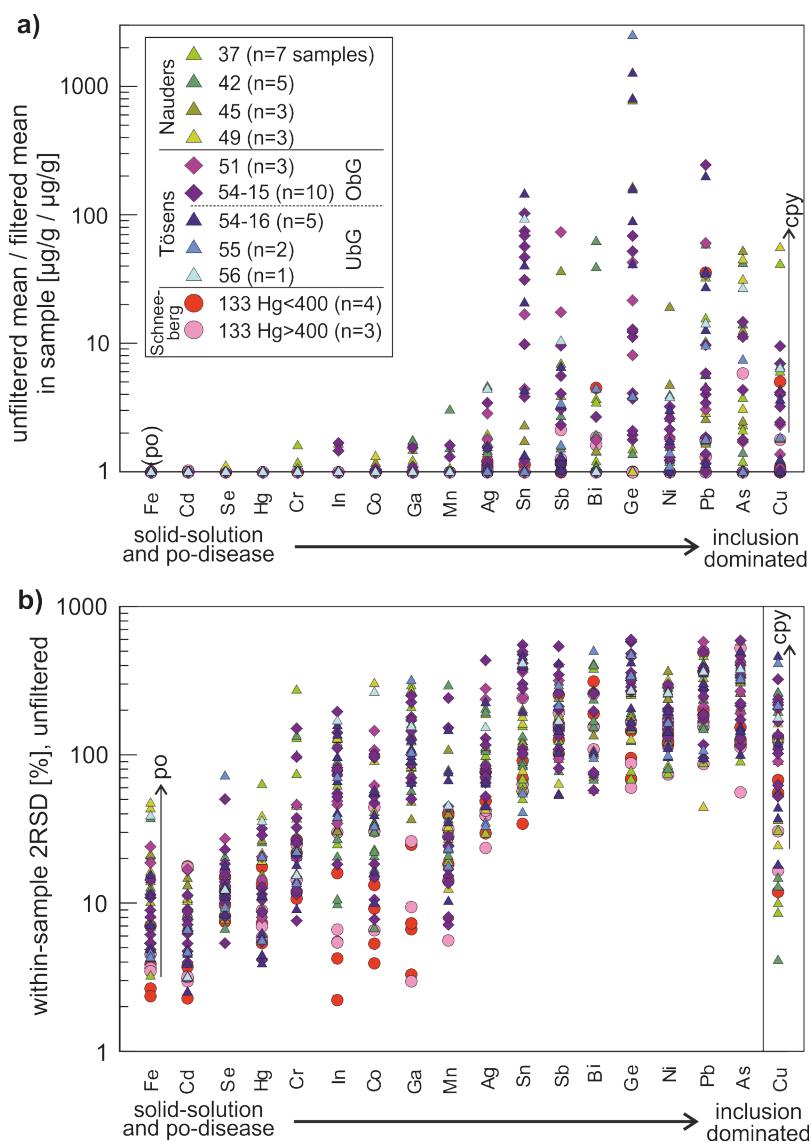


Abbildung 15: Einfluss von fester Lösung und festen Einschlüssen auf die Variation der Elementkonzentration. (a) zeigt das Verhältnis von ungefilterten und gefilterten Mittelwerten für jede Probe. Verhältnisse nahe 1 zeigen feste Lösungselemente an und das Verhältnis nimmt mit der Dominanz der festen Einschlüsse zu. (b) zeigt die relative Standardabweichung (2RSD %) der Elementkonzentration für alle Punkte jeder Probe. Hier sind niedrige RSD typisch für feste Lösungselemente, während hohe RSD auf die variablen Mitmessung fester Einschlüsse zurückzuführen sind. Die Wirkung von Pyrrhotin (po) - und Chalkopyrit (cpy) -Krankheiten wird durch hohe RSD Fe bzw. Cu angezeigt.



anz eines Elements in einer Probe wird vor allem durch die heterogen verteilten Festeinschlüsse generiert und mit der Standardabweichung  $\sigma$  des ungefilterten Datensatzes quantifiziert. Elemente in fester Lösung besitzen eine geringe Streuung, und heterogen verteilten

Feststoffeinschlüssen generieren eine hohe Streuung (Abbildung 15b). Eisen und Cu nehmen eine Sonderstellung ein, da diese Elemente in manchen Proben von den Krankheiten stark in ihrer Streuung beeinflusst werden. Die Pyrrhotit-Krankheit wird bei gleichzeitig hohem  $2\sigma$  und Quotient ungefiltert/gefiltet von 1 für Fe angezeigt. Elemente wie In und Ga haben relativ hohe  $2\sigma$  während Quotienten ungefiltert/gefiltet nahe 1 sind. Dies zeigt eine beträchtliche Variabilität innerhalb der Probe an und deutet auf eher heterogene Festeinschlusskonzentrationen hin. Ob dies auf ein Disequilibrium auf dem Probenmaßstab hinweist oder ob verschiedene Sphalerit-Typen eine Rolle spielen, wird weiter unten behandelt.

### Vergleich der Lokalitäten untereinander

#### Nebenelemente (Fe, Cd, Mn, Hg, Cu, Pb)

Im regionalen Maßstab zeigt sich ein recht variables Bild der Spurenelement-Verteilungen in Sphalerit. Der Fe Gehalt in Sphalerit rangiert zwischen 3 und 10 wt%; 133-Schneeberg und 84-Wörgetal zeigen hier die höchsten Werte während 54-16-Tösens UbG tendenziell die niedrigsten Werte aufweist (Abbildung 16). Der Cd Gehalt rangiert zwischen 1000 bis 7000 ppm, auch hier zeigt Schneeberg höchste Werte, allerdings zeigen hier die Nauders Vorkommen zusammen mit Tösens Unterbergler Gang die geringsten Konzentra-

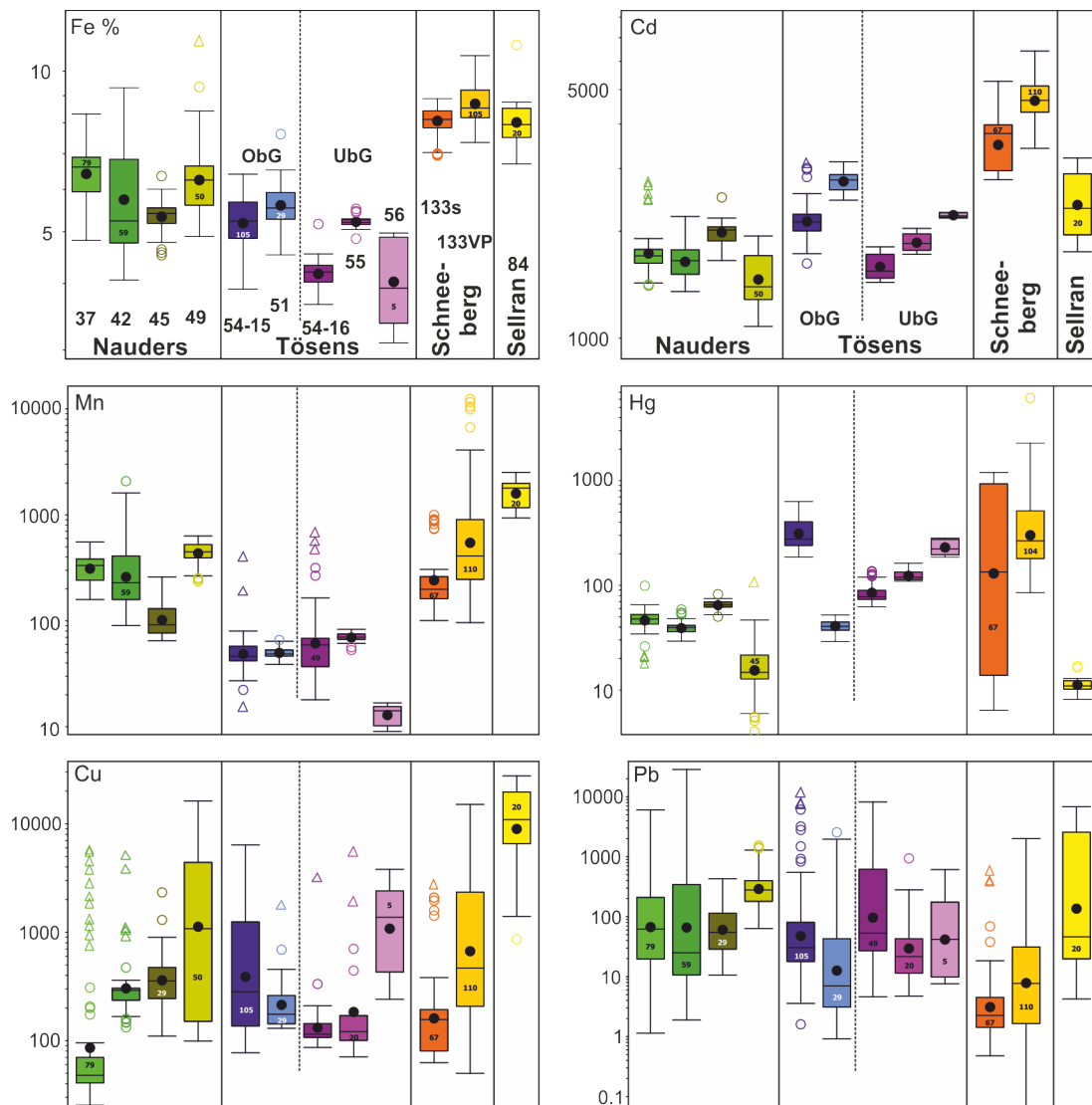


Abbildung 16: Box-and-whisker Diagramme für Sphalerit-Chemie. Farben nach Vorkommen.

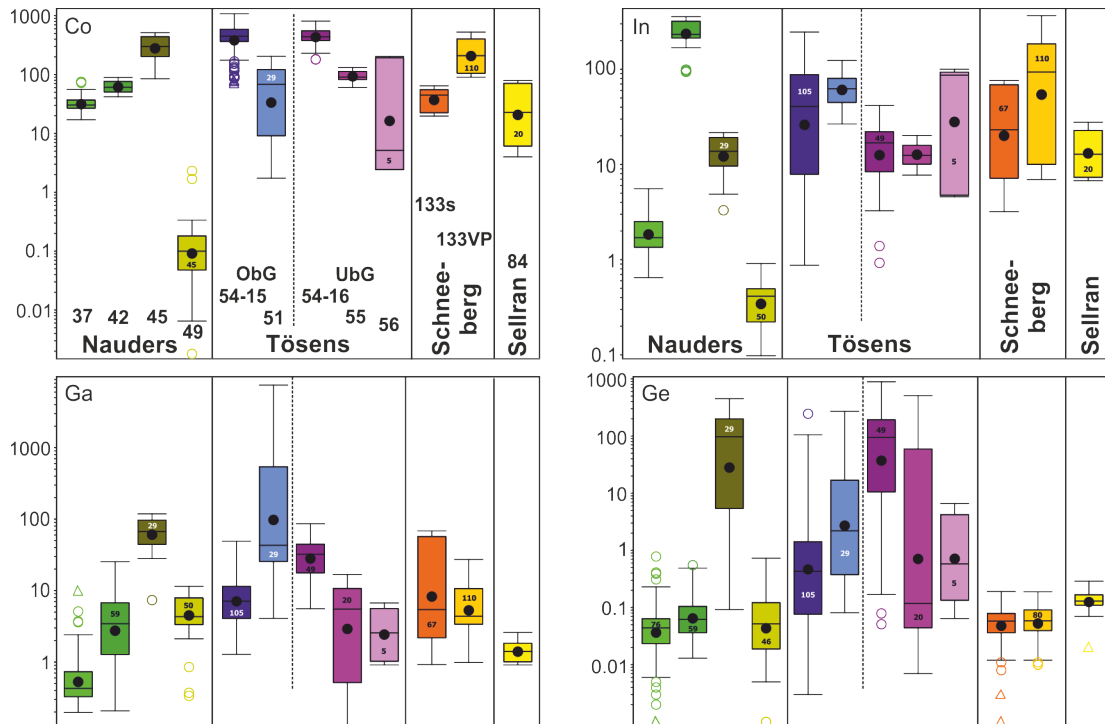


Abbildung 16 (weiter): Box-and-whisker Diagramme für Sphalerit-Chemie. Farben nach Vorkommen.

tionen. Mangan (Mn) ist mit 10 bis 10000 ppm in Sphalerit vorhanden, mit höchsten Durchschnittswerten in den Wörgetal Proben. Quecksilber (Hg) Gehalt liegen zwischen 10 bis 2000 ppm. Standardabweichungen von Hg innerhalb der Vorkommen sind bemerkenswert klein. Solch gleichförmige Hg Anreicherungen sind ein Indiz für hydrothermal-metamorphe Equilibrierungsprozesse, die im Maßstab der Mineralisation wirkten. Die hohe Variabilität im regionalen Maßstab steht im Kontrast dazu. Ausnahme bildet hier die Lagerstätte Schneeberg, deren hohe Hg Heterogenität auf eine primäre lagerstätten-übergreifende Alterationszonierung hinweist. Die fehlende reequilibrierung wäre mit der Größe und Komplexität der Lagerstätte zu erklären. Die variablen Anreicherungen von Cu und Pb (mit bis >10000 ppm) sind vor allem auf disseminierte Sulphid-Einschlüsse (Kupferkrankheit und Galenit-Netzwerke) zurückzuführen. Dies ist klar belegt durch die großen Standardabweichungen innerhalb der Proben. Schneeberg zeigt generell die geringsten Pb-Medianwerte, Wörgetal zeigt höchste Cu Gehalte, die auf ausgeprägte Kupferkrankheit zurückzuführen ist. Nahezu einschlussfreie Spots deuten auf generell sehr geringe Pb Gehalte in fester Lösung hin (0.1 bis 30 ppm, im Bereich der unteren Whisker in Abbildung 16) und auf recht hohe Cu Gehalte von 30 bis 300 ppm.

Das Diagramm Cd gegen Mn/Co (Abbildung 17) wurde entwickelt um eine möglichst komplette Diskriminierung der Vorkommen zu erzielen. Es zeigt sich, dass Schneeberg durch hohen Cd Gehalte gekennzeichnet sind, Tösens durch niedrige Mn/Co Verhältnisse und Nauders durch hohe Mn/Co Verhältnisse. Tscheyjoch aus dem Nauders Revier zeigt eine Signatur die ähnlich der von Tösens ist.

#### High-Tech Metalle (Ga, Ge, Co, In, Sn)

Cobalt (Co) Konzentrationen rangieren von unterhalb der Nachweisgrenze bis zu 1100 ppm. In Tösens 54 (ObG und UbG) sind die höchstene Co Gehalte gemessen worden. Sehr variable zeigt sich die Verteilung in Nauders, extrem geringe Werte in 49-Sattlape, und hohe Werte ähnlich Tösens in 45-Tscheyjoch. Indium (In) ist in Sphalerit mit Konzentrationen von 0.1 bis 360 ppm vorhanden. Wieder zeigt die Sattlape extrem geringe Werte, allerdings ist nur 42-Knappenkar mit durchschnittlich  $\geq 200$  ppm an In angereichert. Gallium (Ga) ist in den Sphaleriten mit <1 bis 120 ppm gelöst. Hier weist Hochjoch-Probe 51-19a1 mit 200-2600 ppm extrem hohe Werte auf, ohne Indizien auf Ga-reiche Einschlüsse. Niedrigsten Werte (<10 ppm) wurden in Knappental gemessen. Germanium (Ge) ist mit Werten zwischen unterhalb der Nachweisgrenze bis zu 800 ppm vertreten, wobei die Nauders Vorkommen (Ausnahme Tscheyjoch) und Schneeberg sehr niedrige (<1 ppm) zeigen. Tösens weist in mehreren Proben eher hohe Werte auf, wobei hier Ge überwiegend durch Einschlüsse kontrolliert ist, was an den extremen Varianzen zu sehen ist. Zinn (Sn) kommt in geringen Mengen (<1 ppm) vor, in Tösens aber vereinzelt mit bis zu 2000 ppm, auch hier klar Einschluss-kontrolliert durch Kassiterit und Stannit (Abbildung 8, Abbildung 9b).

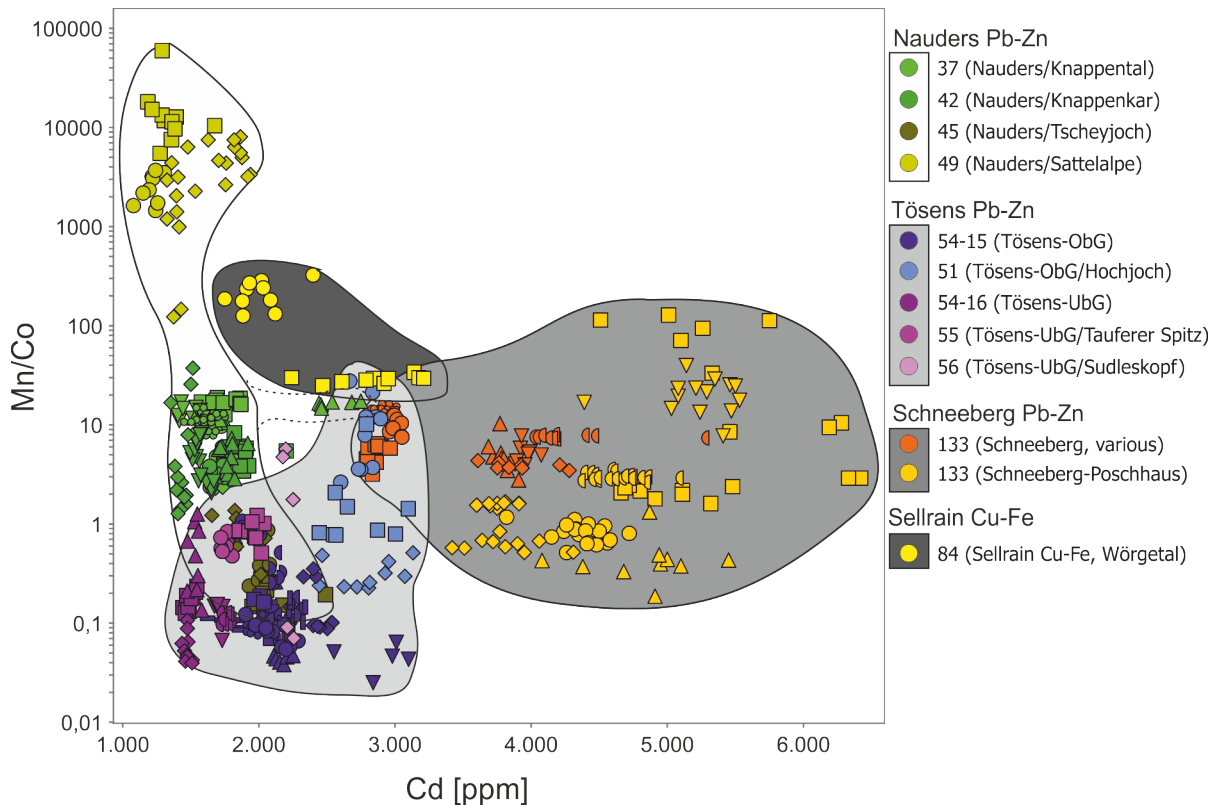


Abbildung 17: Binäres Diskriminierungsdiagramm Cd gegen Mn/Co.

#### Andere Spurenelemente (Ag, As, Bi, Ni, Sb, Cr, Se)

Spuren, die wie oben belegt durch Einschlüsse dominiert werden sind Ag, As, Bi, Ni, Sb (Abbildung 16). Hier zeigen sich hohe Varianzen innerhalb der Vorkommen, die durch die heterogene Verteilung von Einschlüssen in den Messspots herrühren. Klare regionale Verteilungs-Muster sind eher nicht zu erkennen, wobei Schneeberg generell niedrige Ag, Sb und Ni Werte im Vergleich zu anderen Revieren zeigt. Einzelne Vorkommen stechen heraus: Nauders-Knappenkar und Sellrain-Wörgetal zeigen mit bis zu 100 ppm bemerkenswert hohe Bi Werte und 56-Sudleskopf höchste Ag und Sb Gehalte.

Chrom (Cr) ist generell mit <1 ppm gering konzentriert, mit den Ausnahmen Nauders-Knappenkar und -Knappental, welche Werte von bis zu 8 ppm aufweisen. Selen (Se) Konzentrationen liegen zwischen 10 und 30 ppm, ohne signifikante Muster zu zeigen.

#### Laserablation ICPMS: Chalkopyrit

Es wurden 109 Laser-Ablations-Messungen an Chalkopyriten von 15 Proben der wichtigen Vorkommen der ÖSK-Cu-Fe und Pb-Zn Domänen aufgenommen. Neben Cu, Fe und S als Haupelemente wurden Zn, Pb, Ag, Se, Cd, Mn, Sb und Bi, konsistent > 1 ppm nachgewiesen. Die „HT Metalle“ In, Sn sind auch stets vorhanden. Alle weiteren gemessenen Metalle (Ga, Ge, Ni, As, Cr) liegen größtenteils unterhalb der Quantifizierungsgrenzen.

#### Neben- und Spurenelemente (Zn, Pb, Ag, Se, Cd, Mn, Sb, Bi, As, Bi, Tl, Cr)

Chalkopyrit im ÖSK ist nicht sehr reich an Spurenelementen. Zink ist mit homogen >100ppm in fester Lösung vertreten; Ausnahme ist 101-Glücksgrat mit generell <100 ppm Zn (Abbildung 18). Blei mit bis zu 10000 ppm (in 54-15 Tösens Oberbergler Gang) ist offensichtlich stark von Einschlüssen abhängig, was die hohe Varianz beweist. Die gefilterten Daten zeigen Pb mit wenigen 10er ppm in fester Lösung (Tabelle 6). Silber zeigt Verteilungen, die mit einigen Ausnahmen (Ag-haltige Sulphosalze) auf feste Lösung hindeuten. Konzentrationen reichen bis ~600 ppm (in Tösens), können aber auch sehr gering sein (<10 ppm), wie in Glücksgrat zu sehen. Selen ist homogen in den Proben verteilt, was auf Festlösung deutet. Die Konzentrationen sind regional sehr variable mit Durchschnittswerten zwischen <10 (Knappenkar, Tösens ObG) und 700 ppm (Glücksgrat). Auch die Elemente Cd und Mn sind kaum von Einschlüssen beeinflusst (selten Sphalerit oder Karbonat), und haben durchschnittliche Konzentrationen von rund 10 ppm, ohne klare regionale



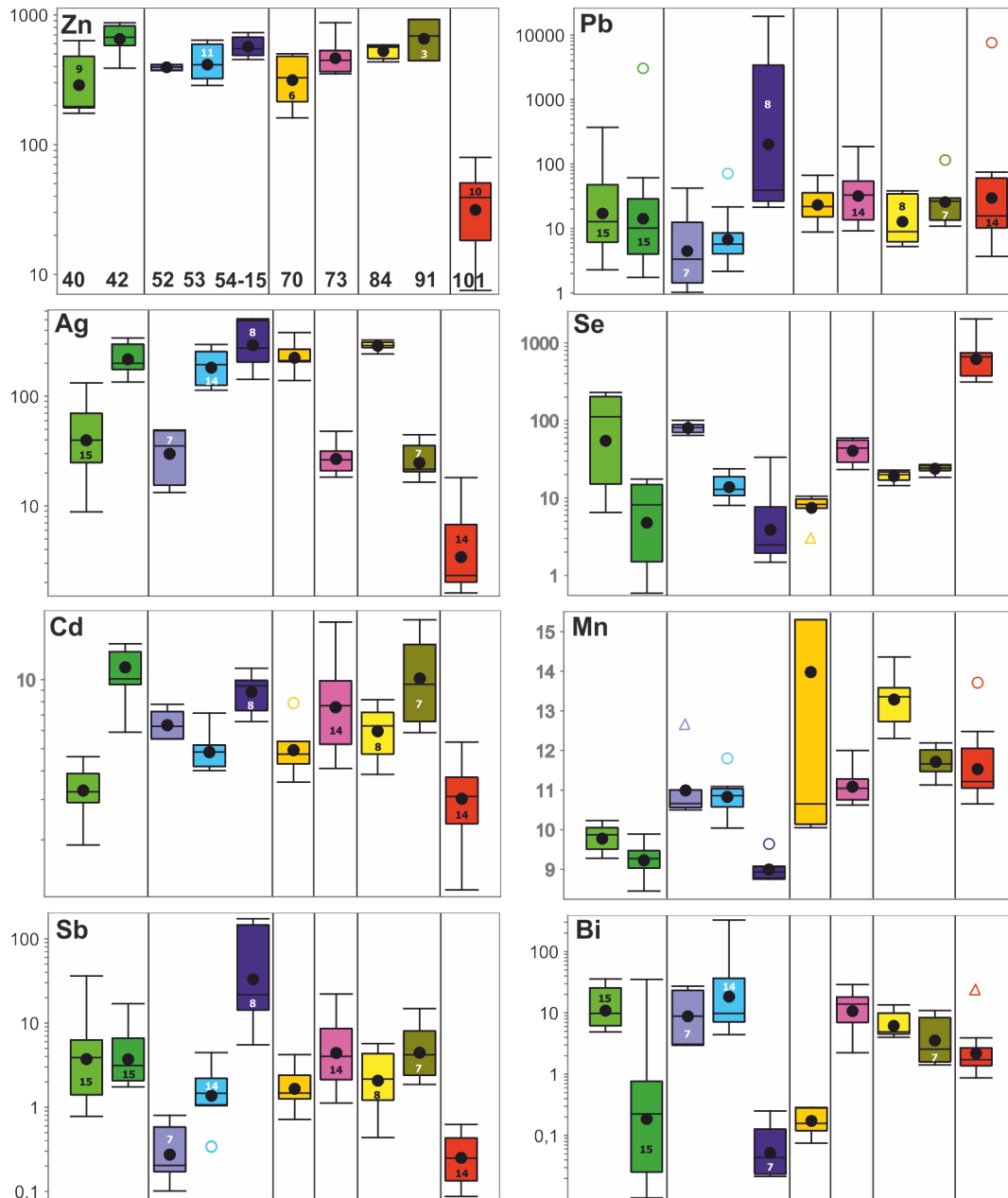


Abbildung 18: Box-and-whisker Diagramme für Chalkopyrite.

Muster erkennen zu lassen. Die Elemente Sb, Bi, As und Ni sind offensichtlich stark von Sulphosalz-Einschlüssen abhängig, Werte des gefilterten Datensatzes reichen nicht über 10 ppm hinaus, im Falle von As kaum >1 ppm. Zu erwähnen ist, dass Ni nur 73-Plangeross und 91-Knappenhof mit Werten konsistent >10 ppm vorkommt. Die Spuren Tl und CR sind meist < 1ppm vertreten.

#### High-Tech Metalle (Ga, Ge, Co, In, Sn)

Die HT-Metalle In und Sn zeigen konsistente Anreicherungen in den Proben, während Co, Ga und Ge nicht über 5 ppm reichen. 101-Glücksgrat zeigt hohe In Konzentrationen (>400 ppm), während 73-Plangeross, 84-Wörgetal, 91-Knappenhof nur Werte <10 ppm aufweisen. Höchste Zinn-Gehalte mit >1000 ppm sind in Tösens ObG zu vermerken, andere Vorkommen zeigen <200 ppm. Bemerkenswert sind die homogenen Sn Gehalte in den Proben, was auf feste Lösung hindeutet.

Ein Diskriminierungsdiagramm ist mit Sn und In konstruiert (Abbildung 19). Es zeigt, dass nur Glücksgrat mit hohen In und Tösens Oberbergler Gang *sensu stricto* mit hohen Sn Gehalt sich von den anderen Vorkommen abtrennen.

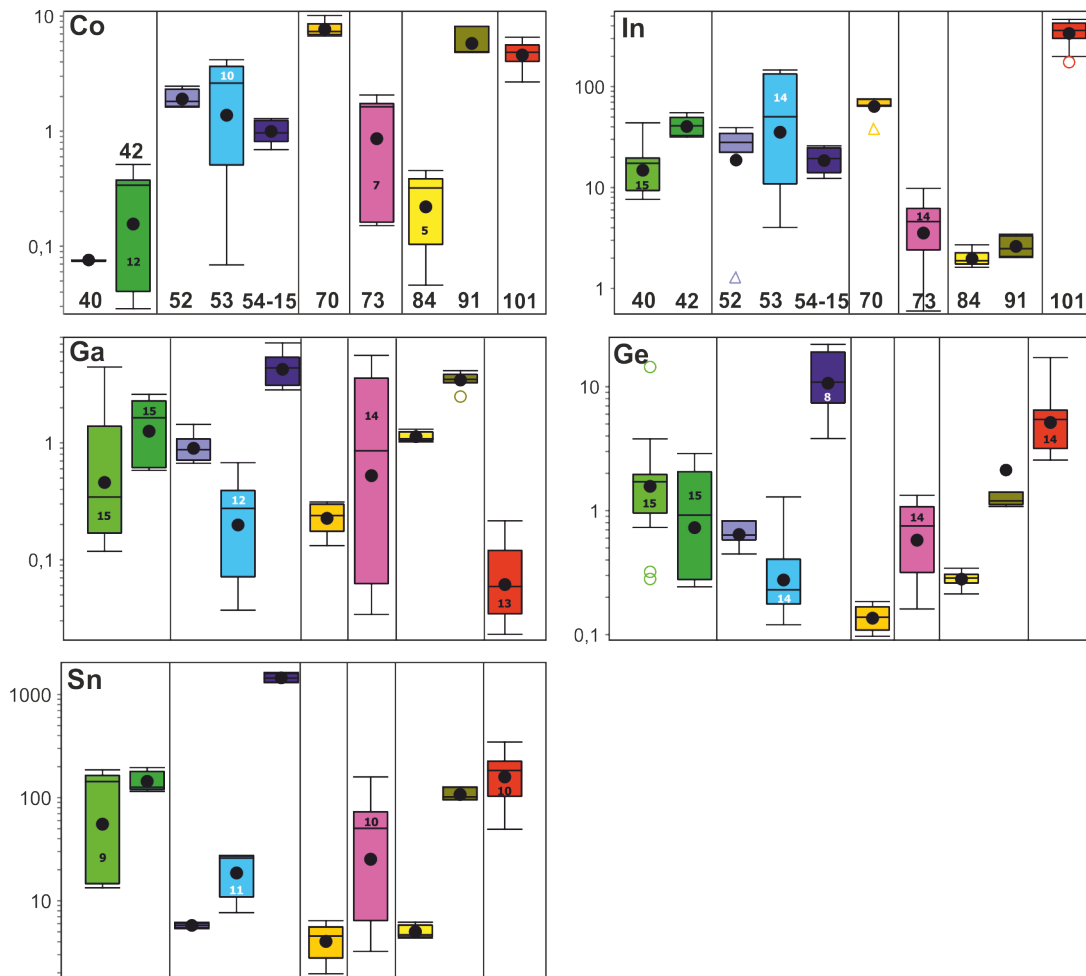


Abbildung 18 (weiter): Box-and-whisker Diagramme für Chalkopyrite.

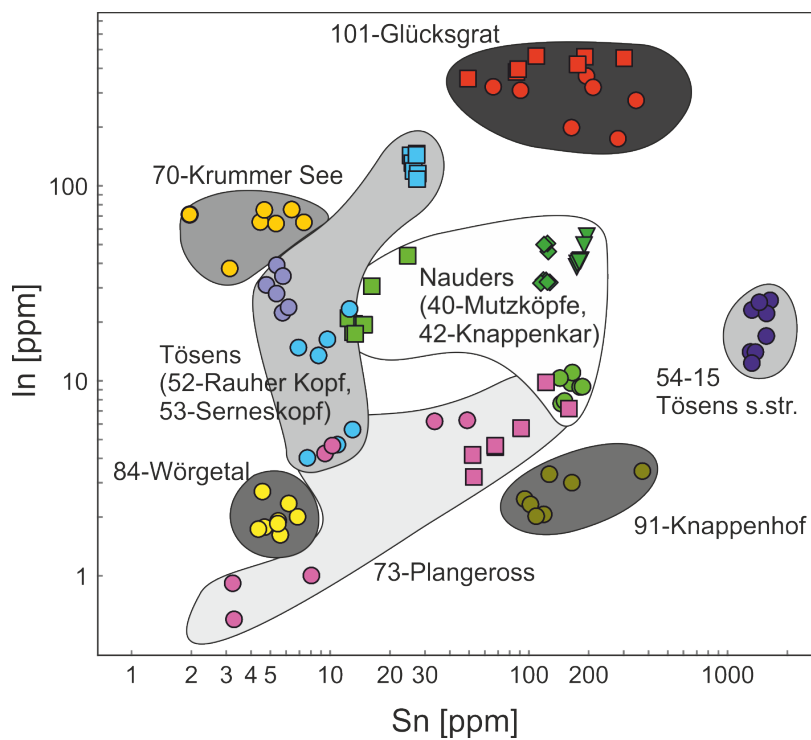


Abbildung 19: Discrimination diagram Sn versus In for Chalkopyrite.

Tabelle 6. Zusammenfassung der Laserablations-Daten für Chalkopyrit Zusammenfassung der Laserablations-Daten für Chalkopyrit (ungefiltert).

		Cu	Cr	Mn	Co	Ni	Zn
40- Nauders-Mutzköpfe (n =15)	mean ± 1s	341488 ± 8421	1 ± 0.2	9.8 ± 0.3	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0	363.6 ± 179.6
	median	342596.0	1.0	9.9	0.1	0.2	372.4
	min - max	327407 - 355926	0.7 - 1.4	9.3 - 10.2	0 - 0.4	0.2 - 0.2	174.5 - 638.8
42-Nauders-Knappenkar (n = 15)	mean ± 1s	341069 ± 6629	1.1 ± 0.4	9.2 ± 0.4	0.3 ± 0.2	0.6 ± 0.3	880.5 ± 731.6
	median	340548.0	1.0	9.3	0.3	0.5	690.6
	min - max	324654 - 352446	0.5 - 2.3	8.5 - 9.9	0 - 0.5	0.5 - 1.1	388.4 - 3416.9
52-Tösens-Rauher Kopf (n =7)	mean ± 1s	343284 ± 3263	1.1 ± 0.2	11 ± 0.8	11.3 ± 24.4	3.6 ± 5.7	425.9 ± 66.4
	median	343221.0	1.1	10.7	1.9	0.4	409.1
	min - max	339477 - 348763	0.8 - 1.4	10.5 - 12.7	1.6 - 66.6	0.2 - 10.2	371.9 - 563.9
53-Tösens-Serneskopf (n =14)	mean ± 1s	328629 ± 21900	1 ± 0.2	10.8 ± 0.4	4.8 ± 7.7	0.3 ± 0.1	393.9 ± 134.3
	median	335719.0	1.0	10.9	3.0	0.3	357.2
	min - max	258702 - 343448	0.6 - 1.4	10 - 11.8	0.1 - 29.8	0.2 - 0.3	233 - 637.3
54-15 Tösens-OBG (n =8)	mean ± 1s	347892 ± 7227	1.1 ± 0.2	9 ± 0.3	1 ± 0.6	2.5 ± 2.4	650.6 ± 141.7
	median	345631.0	1.1	8.9	1.0	1.1	651.9
	min - max	342433 - 365127	0.7 - 1.5	8.8 - 9.6	0.4 - 2.2	0.5 - 6.7	451.8 - 880.6
70- Feichten-Krummer See (n = 7 spots)	mean ± 1s	335134 ± 10611	1.2 ± 0.4	14 ± 7.6	8 ± 1.3	0.8 ± 0.4	442 ± 301.7
	median	331574.0	1.1	10.7	7.5	0.8	351.1
	min - max	317331 - 347006	0.8 - 1.8	10.1 - 30.6	6.7 - 10.1	0.5 - 1.1	160.7 - 1069.3
73-Oberpitztal-Plangeross (n =14)	mean ± 1s	333885 ± 8347	1.1 ± 0.3	11.1 ± 0.4	1.4 ± 0.7	15 ± 14.5	534.8 ± 240
	median	334280.0	1.1	11.0	1.6	12.0	486.5
	min - max	322121 - 353799	0.5 - 1.5	10.6 - 12	0.2 - 2.1	3.9 - 63.6	351.4 - 1213.9
84-Sellrein-Wörgetal (n =8)	mean ± 1s	332456 ± 5805	1.2 ± 0.2	13.3 ± 0.6	1.9 ± 4.2	0.5 ± 0	543.4 ± 59.6
	median	333587.0	1.2	13.4	0.3	0.5	554.3
	min - max	323412 - 339547	1 - 1.4	12.3 - 14.4	0 - 12.3	0.5 - 0.5	433.3 - 624.9
91-Sellrein-Knappenhof (n =7)	mean ± 1s	329972 ± 7248	1.1 ± 0.3	11.7 ± 0.4	8.2 ± 5.7	43.8 ± 24.4	960.1 ± 486.9
	median	331171.0	1.0	11.7	6.3	35.5	919.1
	min - max	318142 - 337009	0.8 - 1.7	11.1 - 12.2	4.8 - 20.7	22.8 - 89.1	442.3 - 1844.1
101- Habicht-Glücksgrat (n = 14)	mean ± 1s	333612 ± 8626	1.1 ± 0.3	11.5 ± 0.8	4.6 ± 1.1	0.1 ± 0	34.8 ± 22.6
	median	333194.0	1.1	11.2	4.7	0.1	34.6
	min - max	313939 - 346481	0.4 - 1.4	10.7 - 13.7	2.7 - 6.6	0.1 - 0.1	7.5 - 79.8
		Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
40- Nauders-Mutzköpfe (n =15)	mean ± 1s	108.2 ± 94.6	52.7 ± 39.2	3.4 ± 0.7	16.9 ± 9.9	83.9 ± 76.8	1.9 ± 1.2
	median	111.4	39.8	3.2	17.4	24.6	1.5
	min - max	6.5 - 229.9	8.8 - 132.3	1.9 - 4.6	7.6 - 43.8	12.4 - 186.1	0.7 - 4.2
42-Nauders-Knappenkar (n = 15)	mean ± 1s	8 ± 6.4	226.8 ± 67.7	12.6 ± 8.3	41 ± 7.9	150.1 ± 31.8	0.3 ± 0.2
	median	8.2	200.3	10.1	40.8	127.4	0.2
	min - max	0.6 - 17.5	135.2 - 340.3	5.9 - 41.7	31.7 - 55.2	115 - 195.7	0.1 - 0.6
52-Tösens-Rauher Kopf (n =7)	mean ± 1s	80.6 ± 12.4	33.2 ± 14.6	6.4 ± 0.9	25.7 ± 12.3	4.9 ± 1.7	4.8 ± 4.2
	median	81.3	35.2	6.3	28.0	5.4	3.1
	min - max	64.3 - 100.3	13.2 - 49.3	5.5 - 7.8	1.3 - 39.2	1.1 - 6.2	1.7 - 17
53-Tösens-Serneskopf (n =14)	mean ± 1s	14.6 ± 5	194.3 ± 69.5	4.9 ± 0.8	70.6 ± 62.2	18.3 ± 8.9	6.8 ± 9.3
	median	12.9	199.9	4.8	65.7	19.2	3.9
	min - max	8 - 23.8	113.5 - 297.1	4 - 7.1	4 - 146.2	6.9 - 27.6	0.8 - 36.1
54-15 Tösens-OBG (n =8)	mean ± 1s	7.2 ± 10.9	322.1 ± 146.5	8.9 ± 1.6	19.2 ± 5.5	1445.1 ± 131	6.2 ± 5.7
	median	2.5	276.9	9.4	19.6	1413.0	4.0
	min - max	1.5 - 33.5	142.5 - 509.1	6.6 - 11.2	12.3 - 25.9	1305.7 - 1638.7	1.1 - 22.1
70- Feichten-Krummer See (n = 7 spots)	mean ± 1s	7.9 ± 2.4	233.8 ± 75.3	5.1 ± 1.4	64.9 ± 12.9	4.8 ± 1.8	5.6 ± 4.5
	median	8.3	211.5	4.7	65.2	4.7	4.2
	min - max	2.9 - 10.5	139.2 - 381.3	3.6 - 7.9	37.7 - 75.6	2 - 7.4	1.9 - 14.8
73-Oberpitztal-Plangeross (n =14)	mean ± 1s	42.7 ± 13.6	27.8 ± 8.3	8.2 ± 3.5	4.5 ± 2.6	52.1 ± 47.2	63.9 ± 71.9
	median	44.1	26.3	7.7	4.6	50.5	21.9
	min - max	23.2 - 59.2	18.3 - 48	4.1 - 17.8	0.6 - 9.8	3.2 - 159.1	5.5 - 173.1
84-Sellrein-Wörgetal (n =8)	mean ± 1s	19.3 ± 2.9	290.2 ± 25.1	6.1 ± 1.5	2 ± 0.4	5.4 ± 0.9	0.3 ± 0.3
	median	20.0	290.4	6.3	1.9	5.5	0.2
	min - max	14.5 - 22.8	243.3 - 325.8	3.9 - 8.2	1.6 - 2.7	4.4 - 6.9	0.1 - 0.8
91-Sellrein-Knappenhof (n =7)	mean ± 1s	24 ± 3	26.2 ± 10.1	10.9 ± 4.4	2.7 ± 0.6	155.5 ± 98.3	1.7 ± 1.2
	median	24.3	21.6	9.6	2.5	118.8	1.5
	min - max	18.5 - 27	16.5 - 44.6	5.9 - 18.2	2 - 3.4	95.4 - 372.5	0.3 - 4.5
101- Habicht-Glücksgrat (n = 14)	mean ± 1s	696.2 ± 424	4.6 ± 4.5	3.2 ± 1.1	349.6 ± 90.4	168.3 ± 93	2.7 ± 1.8
	median	661.4	2.3	3.1	360.3	170.0	2.2
	min - max	313.4 - 2038.6	1.6 - 18.1	1.2 - 5.3	174.5 - 463.3	49.4 - 346.4	0.4 - 5.7

### Laserablation ICPMS: Silikate, Spinell

Die Hauptbegleitsilikate Biotit und Muskovite, sowie die Nebenbestandteile Grant, Grunerit, und Gahnit (ein Zink-Spinell) wurde mit der Laserablations Verfahren analysiert. Dies soll Einsichten geben bezüglich der möglichen metamorphen Anreicherungen von Spurenelemente. Die statistischen Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt. Detaillierte Aufstellung der Daten im Anhang A1.5.

Die Haupterzmetalle Zn, Pb und Cu sind Nebengemengteile in den Silikaten und Gahnit, wobei die Verhältnisse der Metalle zueinander in etwa dem der Gesamtgesteinschemie entspricht. Teilweise wurden auch Einschlüsse mitgemessen, allerdings sind die dargestellten Daten bereits gefiltert, d.h. von offensichtlichen Einschlüssen befreit. Die Al-reichen Silikate und Gahnit (nicht Grunerit) stellen einen wichtigen Ga-Wirt dar (mit 50 bis >100 µg/g). Ge zeigt nur in Granat moderate Anreicherungen von > 10 µg/g. Co ist in Biotit und Gahnit mit >10 bis ~100 µg/g moderat angereichert. Sn ist in Biotit und Muskovit mit > 10 bis ~100 moderat angereichert. Indium ist praktisch in keinem Silikat und nicht in Gahnit vorhanden. V und Ni zeigen in Biotit und Gahnit gewissen Anreicherungen.

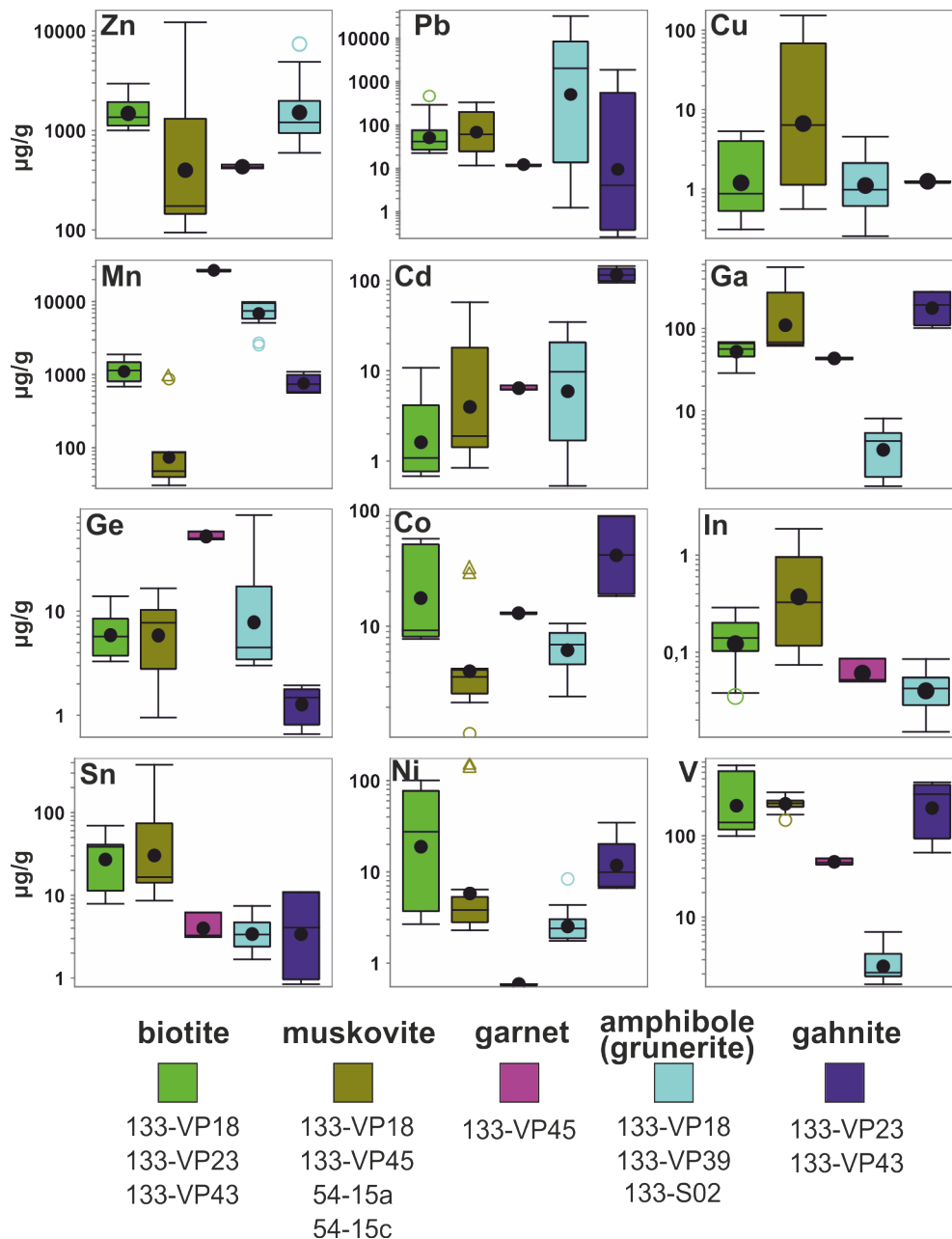


Abbildung 20: Box-and-whisker plots für die wichtigen Bestandteile der analysierten Silikate Biotit, Muskovit, Granat, Grunerit und des Spinelles Gahnit. Nur gefilterte Daten wurden einbezogen.

Insgesamt gesehen spielen die metamorphen Silikate Biotit in der Filone Fazies *sensu lato* (für Ga, Co, Sn, Ni, V) und Muskovit in den Schiefergeführten Erzen (für Ga, Sn, V) eine recht wichtige Rolle in der Partitionierung der HT-Metalle. Dies ist im Lichte des recht hohen Modalbestandes der Silikate zu sehen. Grunerit ist als Wirt in der Filone Fazies *sensu lato* eher zu vernachlässigen, Granat und Gahnit sind zu selten, als dass sie signifikante Wirte in der Massenbilanz der Erze wären.

## Gesamtgesteinschemie

Für das Projekt wurden 49 Gesamtgesteinsproben analysiert. Der überwiegende Teil im Rahmen der MSc Projekte von A. Volgger und P. Gasteiger. In diesen MSc Projekten wurde Wert auf eine detaillierte Beprobung der anstehenden Erze und Umgebungsgesteine im Untertageaufschluss Schneeberg (Poschhausstollen) gelegt. Der Rest sind Erzproben aus Nauders, Tösens und anderen Schneeberg Lokalitäten.

## Vergleiche der Erze und Bezug zum Nebengestein

### Metall-Signaturen

Die Erzproben aus Nauders, Tösens und Schneeberg zeigen variable Konzentrationen und Verhältnisse der Hauptmetallen Zn, Pb, Cu, Ag. Die Schneeberg Erzproben lassen sich in Zn ( $\pm$ Pb $\pm$ Cu) und in Zn+Pb ( $\pm$ Cu) Typen unterteilen, mit Zn Gehalt bis 35 %, Pb bis 4 %, Cu bis 0.4% und Ag bis 0.03 % (Abbildung 21a). Die kontinuierliche Metall-Anreicherung in den Gneisen zu dem Erzlager hin (Poschhausstollen) zeigt eine weitestgehende Korrelation zwischen Zn und den Metallen Pb, Cu, und Ag. Dieser Trend widerspricht dem der Erze: Hier ist generell zu bemerken, dass die Zn-ärmeren Erze an Cu, Pb bzw. Ag angereichert sind, d.h. es herrscht eine reziproke Beziehung zwischen Zn und den anderen Metallen. Das zeigt eindeutig, dass die Erze und die Nebengesteine keine gleichgeartete Metallogenese erfahren haben, weitere Indizien dafür folgen unten. Die Erze der Filone Fazies zeigen keine ganz klaren Charakteristika bezüglich der Metall-Verteilung an, tendentiell ist aber das Pb/Zn Verhältnis höher als in Gneiss-geführtem Erz. Erwähnenswert sind auch die höheren Pb/Zn und Ag/Zn Verhältnisse und niedrigsten Cu Anreicherungen in distalem Erz innerhalb der Gneise.

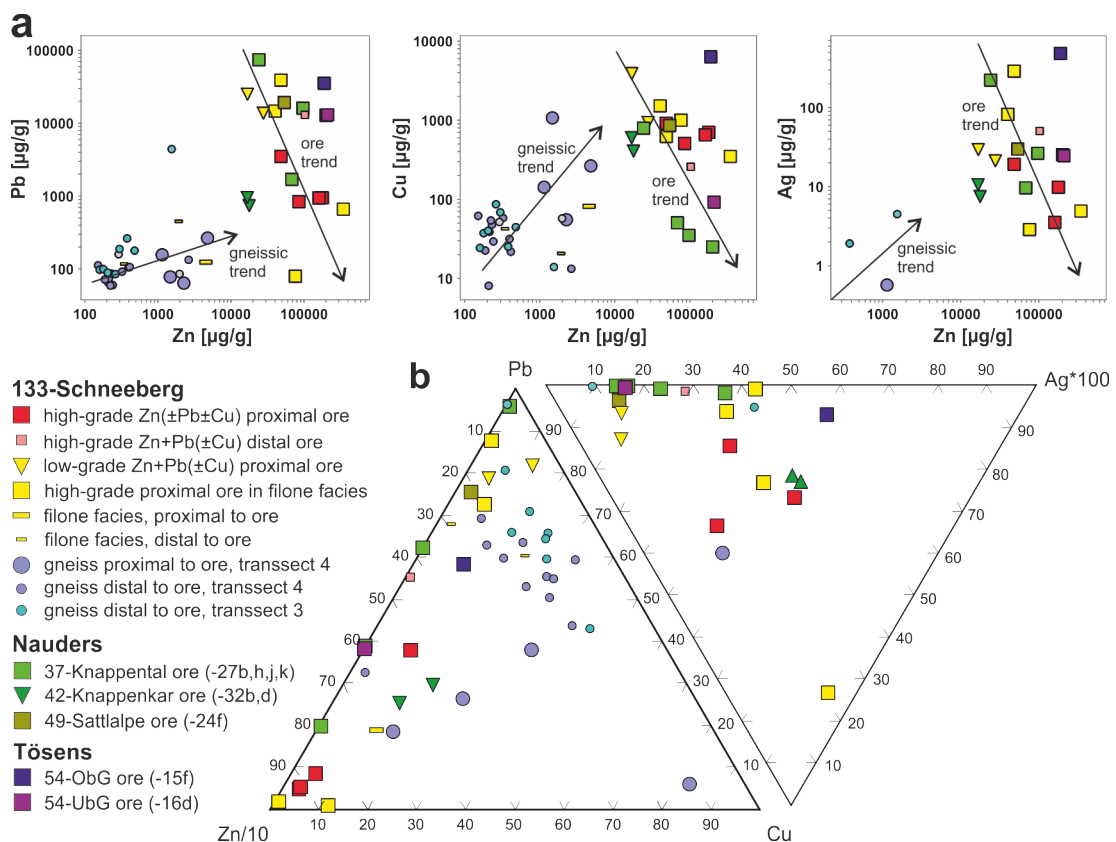


Abbildung 21: Gesamtgesteins-Geochemie: (a) binäre Diagramme Zn gegen Pb, Cu, und Ag. (b) ternäre Diagramme für Zn, Pb, Cu, und Ag. Gezeigt sind die verschiedenen Erze und die Nebengesteine im Schneeberg-Poschhausstollen.

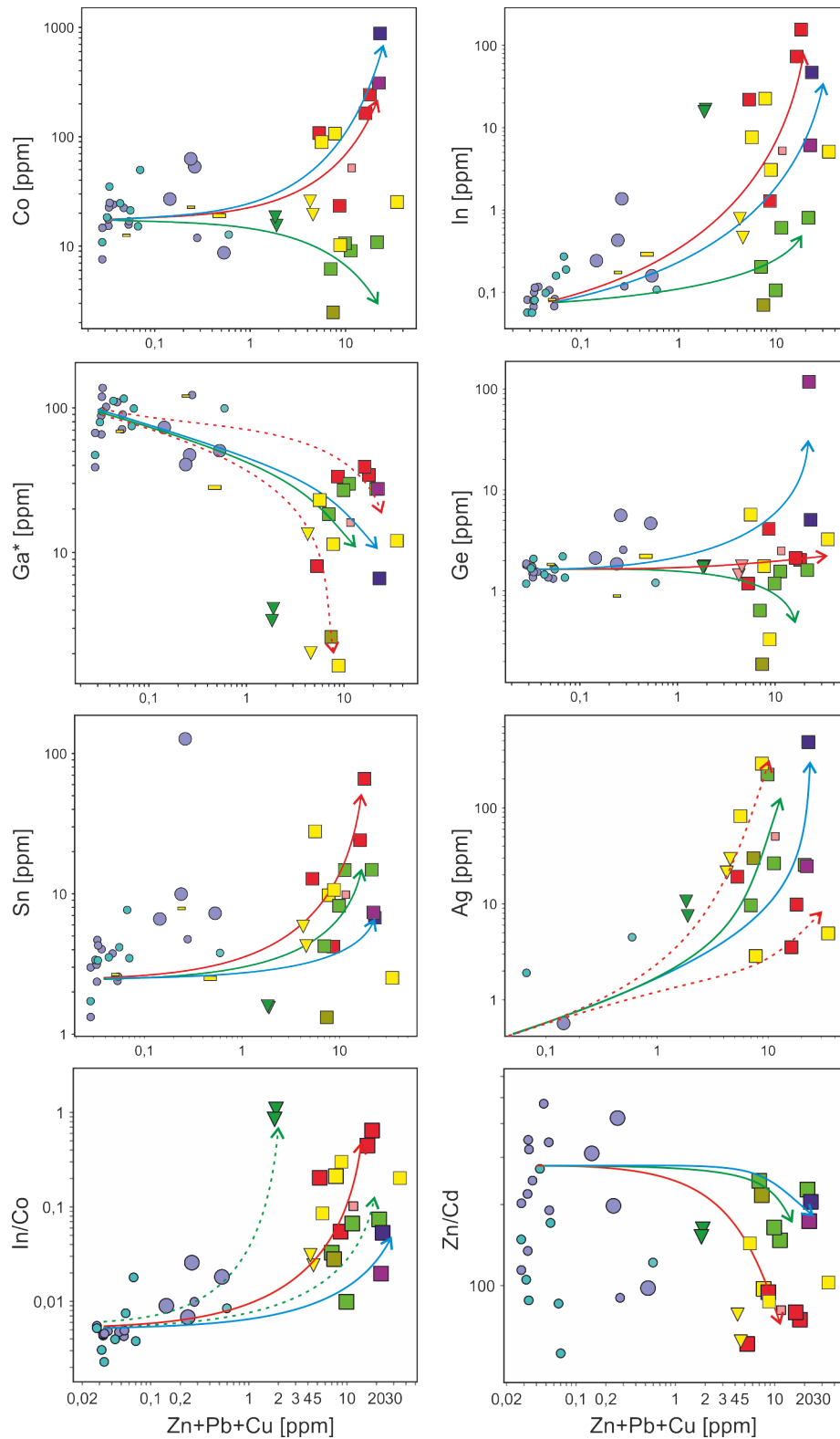


Abbildung 22: Gesamtgesteins-Geochemie: binäre Diagramme der HT-Metalle gegen Zn+Pb+Cu. (\* Ga shows analytical interferences with Ba). Legende siehe Abbildung 21.

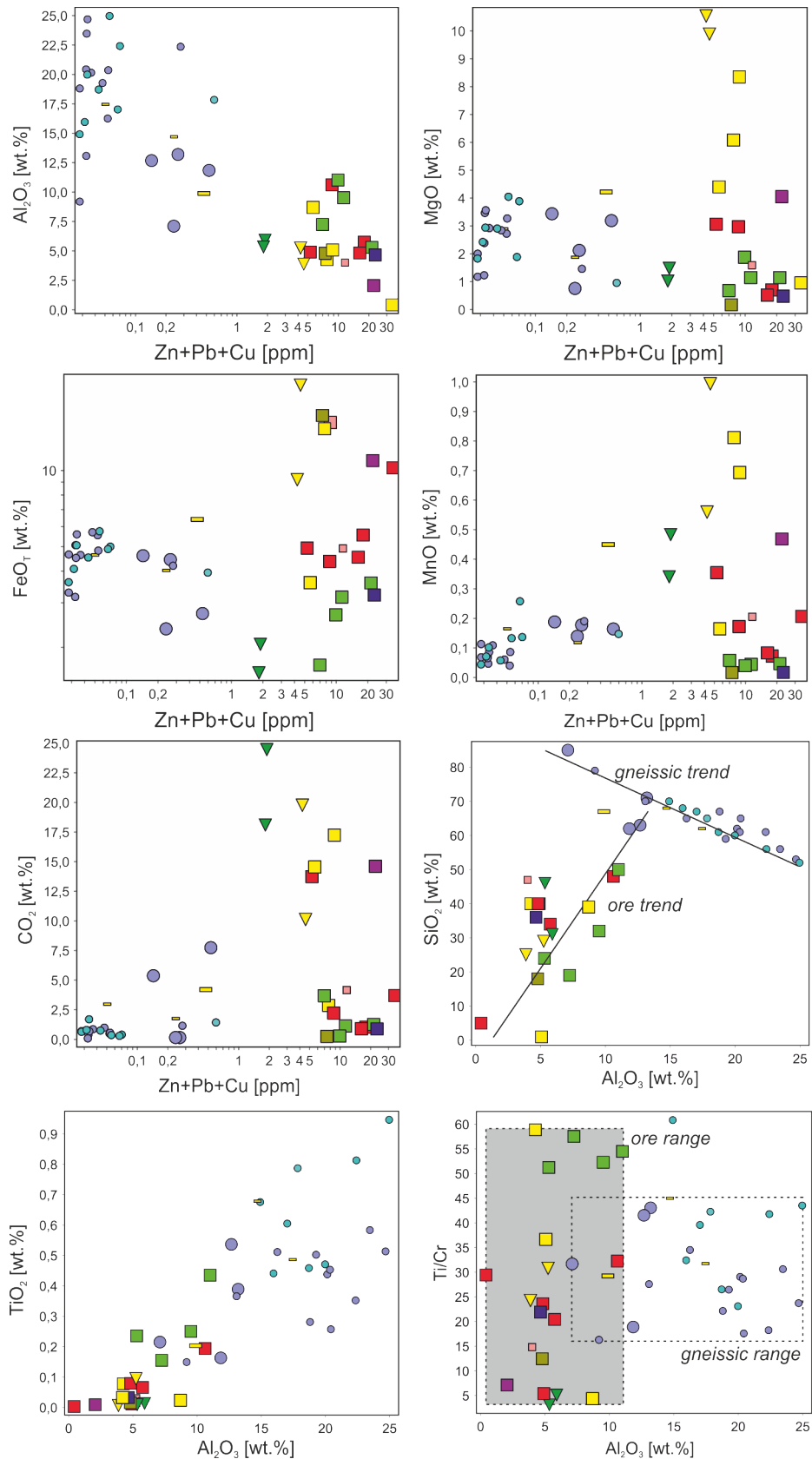


Abbildung 23: Gesamtgesteins-Geochemie: binäre Diagramme der Hauptelemente gegen Zn+Pb+Cu und  $Al_2O_3$  gegen  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti/Cr$ . Legende siehe Abbildung 21.

Der vererzte Gneis aus Tösens Oberbergler Gang zeigt höchste Cu und Ag Gehalte, auch Pb/Zn ist hoch gegenüber Schneeberg, wohingegen das Brekzienerz aus dem Unterbergler Gang sehr geringe Cu und Ag Werte zeigt. Die unterschiedliche Genese der beiden Proben spielt hier sicherlich eine Rolle. Die Serie der Nauders Proben zeigen eher geringe Cu, Pb, Ag Konzentrationen, außer Knappentalprobe 37-27k mit Pb von 7.5% und Ag von 0.03 ppm bei geringem Gesamterzgehalt.

Die Spurenmetalle (HT-Metalle) sind in Abbildung 22 gegen Zn+Pb+Cu aufgetragen. Hier zeigen sich augenscheinlich unterschiedliche Trends mit der Buntmetall-Anreicherung: während In, Co, Sn und Ag in Erzen angereichert sind, ist Ge nicht beeinflusst, und Ga zeigt gar einen negativen Trend. Bei der Interpretation von Ga sei Vorsicht geboten, da eine Interferenz mit Ba herrscht, und Ba ebenso in den Erzen abfällt. Eine Ga-Abreicherung ginge einher mit der Abreicherung an Al. Dies ist durchaus kompatibel zu den Ergebnissen der Sphalerit-Chemie, wo Ga-reiche Glimmer-Einschlüsse vorzufinden sind. Durch die Gesamtgesteinschemie zeigt sich nun, dass die Glimmer nicht unbedingt Ga aufnehmen.

### Hauptelemente

In Abbildung 23 sind die Hauptelemente gegen den Gesamterzinhalt aufgetragen, um die verschiedenen Erzlithologien zu unterscheiden. Auch ein Vergleich zu Gneisen aus dem Schneeberger Poschhausstollen ist gegeben. Es zeigt sich, dass die Erze, egal welcher Herkunft im ÖSK mit bis zu 13 % recht reich an Al sein können, wobei ein negativer Trend zwischen Al und Erzgehalt zu beobachten ist. Ähnlichen Trend zeigen  $\text{TiO}_2$  (siehe Abbildung 23:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{TiO}_2$ ) und  $\text{K}_2\text{O}$  (nicht abgebildet). Mit Einbeziehung der Schneeberger Gneise zeigt sich eine kontinuierliche Al-Ti-K-Abreicherung mit Zunahme der Vererzung. Das bedeutet, dass wir zumindest für einige Erze in Schneeberg einen genetischen Zusammenhang zwischen Ausgangsgesteinen (nämlich proximale Gneise) und Erz erkennen. Allerdings zeigen sich im  $\text{SiO}_2$  gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (auch gegen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) Diagramm unterschiedliche Trends zwischen Gneisen und Erzen: während in den Gneisen eine klar gegenläufige Korrelation auf die variablen Quarzgehalte (lithologische Kontrolle) zurückzuführen ist, weist der positive Trend  $\text{SiO}_2$  gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  in den Erzen auf eine mineralogische Kontrolle von Hellglimmern hin. Dies ist ein Indiz für unterschiedliche Lithologien. Das Verhältnis zweier HFSE als stabiler Indikator für Lithotypen (hier Ti/Cr) zeigt eine Überlappung der Erze mit den Schneeberger Gneisen, allerdings auch eine erheblich größere Variabilität. Dies zeugt davon, dass zwar die Cr-Ti Quellen weitestgehend die gleichen detritischen sind, aber die hydrothermale Erzgenese eine größere Variabilität zugelassen hat.

Ein markanter Anstieg an FeO, MnO, MgO ist in den Erzen der Filone Fazies zu erkennen. In der Filone Fazies Erzen korreliert zumeist  $\text{CO}_2$  mit diesen Anreicherungen. Mineralogischer Ausdruck dieser Anreicherungen sind die für die Filone Fazies typischen Fe-Mg-Mn Karbonate, Mn-Fe-Anthophyllit ( $\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) und Magnesio-Anthophyllit ( $\text{Mg}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) (siehe MSc P. Gasteiger).

Der Schwefelgehalt ist in Erzen in Sulphiden gebunden, in den Gneisen jedoch zeigt sich kein Zusammenhang zwischen S und Fe, Zn, und Pb. Nur Cu zeigt einen klaren Zusammenhang zu S. Dies lässt darauf schließen, dass Cu primär mit Schwefel (in Sulphid) vorkommt, Fe, Zn und Pb allerdings nicht ausschließlich.

Es korreliert  $\text{SO}_3$  mit Ba, aber nicht mit Ca, was die Existenz von Baryt wahrscheinlich macht. Die Korrelation von  $\text{SO}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutet derweil auf ein Auftreten von Baryt zusammen mit Glimmer+Feldspat hin.

### REE-Y

Durch die Analysen der Seltenen Erden + Yttrium (REE-Y) ergibt sich eine weitere Möglichkeit der Gliederung von Erz-Lithochemie. Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalisierte Multielement- (Spider) Diagramme wurden zur Darstellung der REE-Fraktionierung gewählt, da die Nebengesteine (Paragneise) in Schneeberg ein klastisches Sedimentationsmilieu repräsentieren, was ebenso für die Erze gelten sollte (mit variablem hydrothermalem Sulphid-Input). Die Schneeberger Gneise zeigen ein recht homogenes Bild einer PAAS-ähnlichen Fraktionierung (Abbildung 24a), mit tendenziell rechts-abfallenden LREE Fraktionierung und  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  um 1 (tendenziell etwas höher). Dieses Fraktionierungs-Muster wird hier „REE-Type gneiss“ bezeichnet.

Die REE-Fraktionierungen zeigt innerhalb der Erzproben deutliche Unterschiede: Die Schneeberg-Erze zeigen zwei Fraktionierungsprofile (Abbildung 24b), ein Teil zeigt eine rechts-abfallende LREE Fraktionierung, ähnlich des REE-Typs Schneeberg Gneis, allerdings mit geringerem SREE, leicht stärker abfallenden LREE, und höherem  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  (~1 to 2). Dieser Typ ist der „REE-Type gneissic ore“. Der andere Teil zeigt eine rechts-ansteigende LREE-Fraktionierung und ebenfalls höherem  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  (~1 to 2). Filone Fazies Erze zeigen vor allem dieses REE-Profil („REE-Type filone fazies ore“). Nauders-Knappenkar Erze und Gang-/



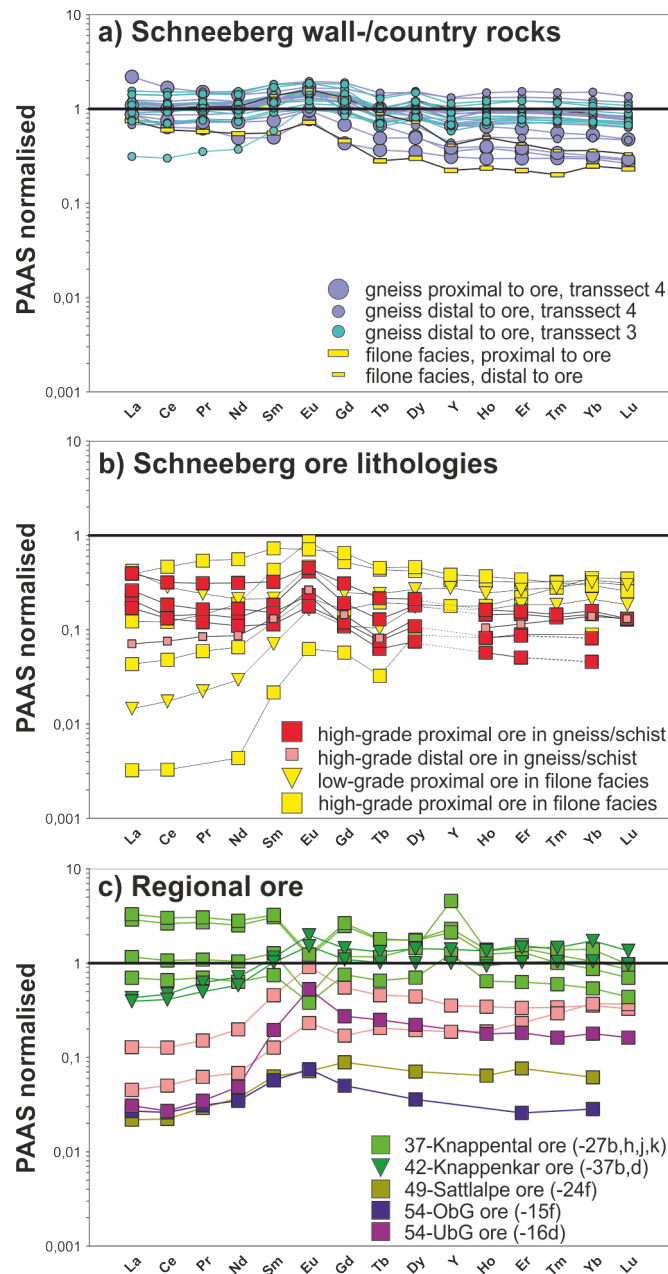


Abbildung 24: Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalisierte REE Multi-element-Diagramme für (a) Schneeberg Gneise und Filone Fazies, (b) Schneeberg Erze und (c) Nauders und Tösens Erze.

Brekzien-Erze aus Tösens zeigen ebenfalls dieses Fraktionierungs-Profil (Abbildung 24c). Das Erz der Nauders-Sattlhalpe ist dem REE-Type filone fazies ore recht ähnlich, allerdings mit  $Eu/Eu^* < 1$  („REE-Typ Sattlhalpe“). Die REE Profile der Nauders-Knappental Proben sind Tonschiefer-ähnlich ohne Fraktionierung, negativer Eu-Anomalie und positiver Y-Anomalie („REE-Typ Knappental“) (Abbildung 24c). Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt weiter unten im Kapitel Stoffbestand- und Herkunft.

### Chemische Trends zum Hauptlager im Schneeberger Poschhausstollen

Im Schneeberger Poschhausstollen zeigen sowohl Haupt- als auch Spurenelemente z.T. deutliche Abhängigkeiten ihrer Konzentrationen zum lithostratigraphischen Abstand zur Hauptvererzung. Eine Auswahl ist in Abbildung 25 dargestellt. Für beide Seiten der Vererzung ergeben sich drei verschiedene Gruppen gemäß der Symmetrie der Trends (Tabelle 7). Da die stratigraphische Orientierung des Erzlagers unklar ist, wird zunächst von SE und NW Seite gesprochen.

Die gleichsam abfallenden Trends von  $Al_2O_3$  und  $K_2O$  auf der NW-Seite zur Vererzung hin erscheint lithologisch kontrolliert, und bildet den geringer werdenden Glimmer+Kalifeldspat-Gehalt ab. Die Spure-

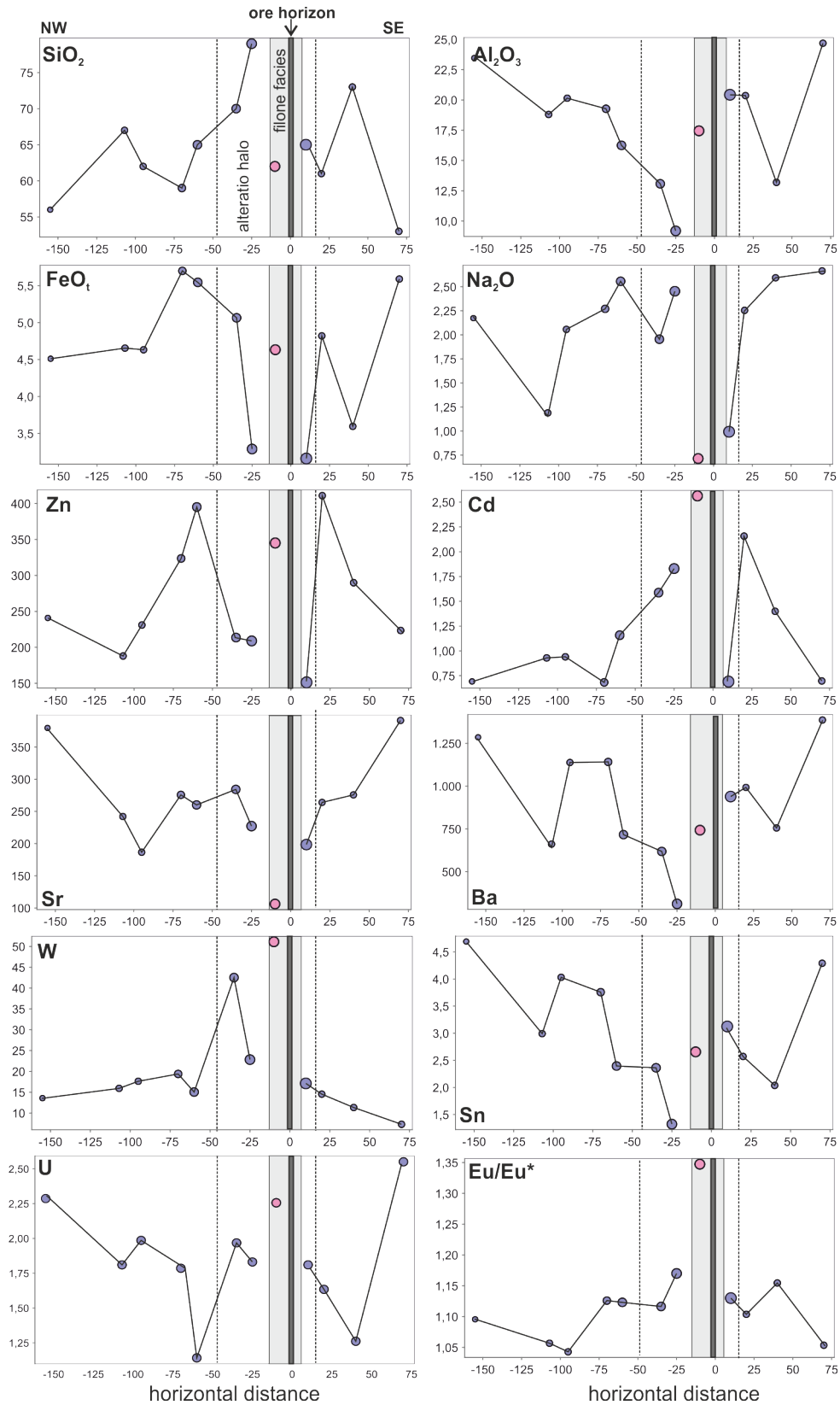


Abbildung 25: Abhängigkeiten der Elementhäufigkeiten (Gesamtgestein) in Gneisen mit Abstand zum Haupterzlager im Poschhausstollen. Die Symbolgröße hängt mit der Nähe zum Haupterz zusammen.

Tabelle 7. Vergleich der Trends der Elementhäufigkeiten (Gesamtgestein) in den Lithotypen im Poschhausstollen in Abhängigkeit zur Nähe zum Haupterzlager. \*Ga is biased by the isobaric interference with Ba.

Lithologie	Trend/Vergleich	NW-Seite des Erzhorizonts	SE-Seite des Erzhorizonts
Gneis	Trend zum Erz abfallend	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, MgO, SO <sub>3</sub> Ga <sup>#</sup> , Ba, Rb, Sr, Cr, V, Sc, U, Th, Nb, Ta, Co, In, Sn	Na <sub>2</sub> O, MgO, CaO, FeO <sub>v</sub> , Ga <sup>#</sup> , Ba, Rb, Sr, Cr, V, Sc, U, Th,
	Trend zum Erz ansteigend	SiO <sub>2</sub> , CaO, (Na <sub>2</sub> O) Cd, W, +Eu/Eu*	SiO <sub>2</sub> , Cd, W, Ge, La/Yb, La/Sm, +Eu/Eu*
	komplexer Trend	FeO <sub>v</sub> , Zn, Pb, Cu: ansteigend, <50m abfallend U, Th: abfallend, <50m ansteigend	Zn, Pb, U: ansteigend, <25m abfallend U, Th: abfallend, <25m ansteigend
Filone Fazies	erhöht im Vergleich zu benachbartem Gneis	MnO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, MgO, CaO, K <sub>2</sub> O, Cd, W, Zn, Pb, Sb, Ni, Rb, Nb, Ta, Cr, V, Ba +Eu/Eu*, La/Sm	nicht beprobt
	vermindert zu benachbartem	SiO <sub>2</sub> , NaO, Sr	nicht beprobt
Erz	vermindert im Vergleich zu benachbartem Gneis	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, (K <sub>2</sub> O), Ba, Sr, Rb, Ni, Cr, V, Sc, Th, U, Li, Ga <sup>#</sup> ΣREE, Ce/Ce* = +La/La*	
	erhöht im Vergleich zu benachbartem Gneis	SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , FeO, MnO, MgO, Cd, Bi, Cu, Pb, Sb, Zn In, Ge, Sn, Co +Eu/Eu*, La/Sm	

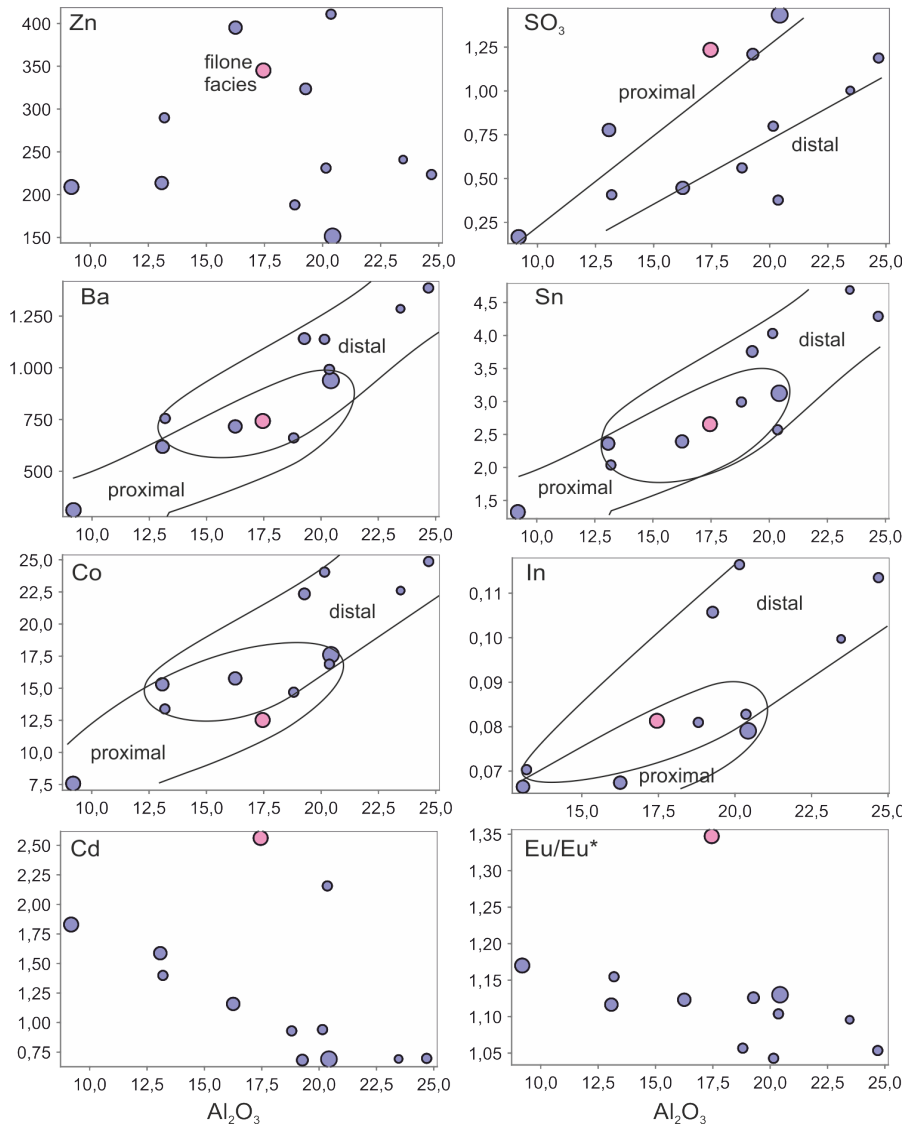


Abbildung 26: Binary plots for elements and with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in gneiss and Filone Facies samples. Symbol size is related to the proximity to main ore.

nelemente Ga, Rb, Sr, Cr, V, Sc, U, Th, (Nb, Ta) sind typischerweise eingebaut in Glimmer bzw. Kalifeldspat und zeigen demzufolge ähnliche Trends. Dies belegen die Korrelationen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abbildung 26). Hier zeigt sich auch, dass die HT-Metalle Co, In, und Sn von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kontrolliert zu sein scheinen, sie vermindern sich auch in Richtung Erzlager. Gegenläufig zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhöhen sich  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  auf der NW-Seite zum Erz hin, was auf die Modifizierung des Verhältnisses Kalifeldspat zu Plagioklas hinweisen mag. Auf der SE-Seite ist dieser lithologische Trend nicht klar ausgebildet.

Der auf beiden Seiten gegenläufige Trend von  $\text{SiO}_2$  ist Indikator für den lithologischen Anstieg des Quarzanteils zum Erz hin. Der weitestgehend parallele Anstieg von Cd, W, der positive Eu-Anomalie (sowie auf der SE Seite Ge und der LREE-Fraktionierungen La/Yb, La/Sm) sind als hydrothermale Spuren zu deuten, die durch die Abreicherung der Glimmer zum Erz hin, noch deutlicher werden.

Komplexes Verhalten auf der NW-Seite zeigen die Haupt-Erzmetalle  $\text{FeO}$ , Zn, Pb, Cu mit einem Anstieg im distalen Bereich (150-50m) und einem Gefälle im proximalen Bereich ( $< \sim 50\text{m}$ ) (Abbildung 25). Auf der SE-Seite ist Cu nicht betroffen und dort zeigt FeO einen generellen Abfall. Die Elemente U und Th zeigen einen zu den genannten Metallen reziproken Trend. Dieser komplexe Trend ist offensichtlich unabhängig vom lithostratigraphischen, und kann somit auf ein mit dem Erzhorizont in Zusammenhang stehendes Verhalten hindeuten.

Die abgereicherten Metalle im proximalen Gneis stehen im Kontrast zu Anreicherungen in der Filone Fazies, welche ebenfalls im proximalen Bereich zu finden ist (Tabelle 7). In der Filone Fazies sind nur  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  stark abgereichert gegenüber benachbarten Gneisen.

Die mit den Sedimenten interagierende Hydrotherme wird demnach angereichert mit den Spuren, die im Sphalerite als wichtige Nebenelemente ausgefällt werden.

### **Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Strontium-Isotopie von Karbonatphasen**

Die Karbonatphasen der Vorkommen im Nauders und Tösens Revier wurden auf ihre C, O, und Sr Isotopenverhältnisse. Karbonate in Schneeberg waren durch das akzessorische Auftreten leider nicht zu beproben. Es wurden insgesamt 27 Proben auf  $\text{d}^{13}\text{C}$  und  $\text{d}^{18}\text{O}$  und eine representative Untergruppe von 17 auf  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analysiert (Tabelle 8) Dazu wurden 6 bzw. davon 3 Marmorproben des ÖSK (Milchenkar: Karin Ehlers, Diplomarbeit am Institut f. Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck; Pollestal: Sammlung F. Purtscheller, Institut f. Mineralogie und Petrographie) mitgemessen. Diese metamorphisierten Meerwasserprecipitate dienen als Vergleich zu den hydrothermalen Proben.

Die Marmorproben zeigen mit  $\text{d}^{13}\text{C}$  von 0 bis -3 ‰ (VPDB) eine Meerwasser-Signatur, die offensichtlich keine signifikante Reequilibration durch die amphibolitfazielle Metamorphose erfahren hat (Abbildung 27). Die leichten  $\text{d}^{18}\text{O}$  Signaturen von -7 bis -14 ‰ (VPDB) sind als Resultate der Metamorphose zu erklären. Dolomitseparate aus den Proben von Tösens und Nauders 45-Tscheyjoch haben konsistent niedrigere  $\text{d}^{13}\text{C}$  Signaturen (-5 bis -9 ‰), während die  $\text{d}^{18}\text{O}$  von -9 bis -16 ‰ kaum niedriger sind als die der Marmorproben. Im Detail erkennt man in Tösens geringfügige Unterschiede zwischen Oberbergler Gang (54-15 und 51) und Unterbergler Gang (54-16 und 55), mit niedrigeren  $\text{d}^{13}\text{C}$  und  $\text{d}^{18}\text{O}$  im UbG. Im Kontrast zu den Dolomiten zeigen Calcite aus Nauders und 53-Serneskopf noch niedrigere  $\text{d}^{13}\text{C}$  (-8 bis -11 ‰) und auch niedrigere  $\text{d}^{18}\text{O}$  (-16 bis -21 ‰).

Dazu im Vergleich sind die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnisse der Marmore mit 0.705 bis 0.710 am kleinsten (d.h. wenig radiogen) und die Erz-assoziierten Karbonate mit 0.714 bis 0.722 (Tösens Dolomite) und 0.717 und 0.735 (Nauders Calcite, Dolomite) größer (d.h. radiogener) (Abbildung 28). Im Detail zeigt sich innerhalb des Nauders Revier ein Anstieg der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnisse von 49-Sattlentalpe über 42-Knappenkar nach 37-Knappental und 45-Tscheyjoch, wobei dies ob der wenigen Proben mit Vorsicht zu genießen ist. Eine solche Differenzierung ist in Tösens nicht zu erkennen.

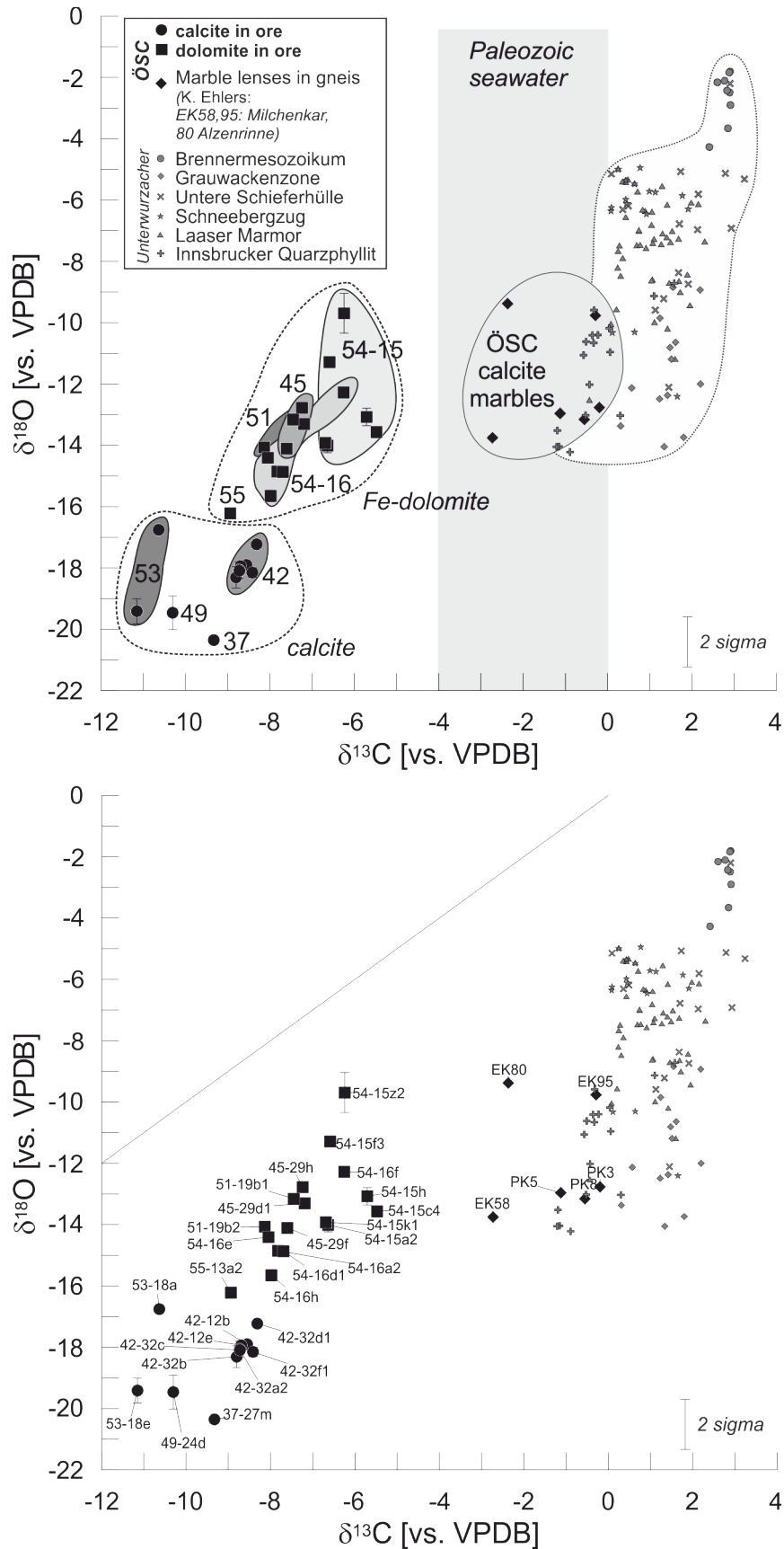


Abbildung 27:  $d^{13}\text{C}$  und  $d^{18}\text{O}$  Daten von Calcit und Dolomit aus den ÖSK Vorkommen in Nauders und Tösens. Dazu einige Analysen von Marmorlinsen im ÖSK. (a) zeigt alle Analysenproben (teilweise mehrfachmessungen), (b) eine Zusammenfassung mit Feldern der einzelnen Vorkommen und weitere austroalpine Marmore aus Unterwurzacher and Obojes (2012).

Tabelle 8:  $d^{13}\text{C}$ ,  $d^{18}\text{O}$  und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Isotopendaten von Calcit und Dolomit aus den ÖSK Vorkommen in Nauders und Tösens. Dazu einige Analysen von Marmorlinsen im ÖSK (Diplomarbeit Karin Ehlers, Institut f. Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck).

sample	phase	d13C	d18O	2s-D13C	2s-D18O	87Sr/86Sr	2s Sr
37-27a1	cc						
37-27d	cc	-9.33	-20.35			0.734064853	0.000008
37-27g	cc	-9.33	-20.35			0.724613709	0.000008
37-27h	cc						
37-27j1	cc						
37-27k2	cc						
37-27m	cc	-9.33	-20.35			0.726412641	0.000008
42-12b	cc	-8.55	-17.90				
42-12e	cc	-8.69	-17.94				
42-32a2	cc	-8.73	-18.07	0.46	0.27	0.71979589	0.000008
42-32b	cc	-8.80	-18.31	0.04	0.35	0.723116265	0.000008
42-32c	cc	-8.72	-18.09				
42-32d1	cc	-8.31	-17.23				
42-32f1	cc	-8.41	-18.15	0.04	0.15		
49-24d	cc	-10.30	-19.46	0.05	0.55	0.717589974	0.000008
49-24f	cc						
49-24j1	cc						
53-18a	cc	-10.63	-16.76				
53-18e	cc	-11.15	-19.41	0.00	0.41		
45-29d1	dol	-7.19	-13.31			0.727021618	0.000008
45-29f	dol	-7.60	-14.11			0.725774665	0.000008
45-29h	dol	-7.24	-12.78	0.20	0.15		
51-19b1	dol	-7.45	-13.16			0.714414093	0.000008
51-19b2	dol	-8.14	-14.07	0.12	0.01	0.720178876	0.000008
54-15a2	dol	-6.64	-14.01	0.39	0.23	0.71796196	0.000007
54-15c4	dol	-5.47	-13.57	0.00	0.18	0.719672895	0.000008
54-15f3	dol	-6.59	-11.29			0.719768891	0.000007
54-15h	dol	-5.71	-13.08	0.00	0.28	0.714927074	0.000008
54-15k1	dol	-6.69	-13.93	0.11	0.02	0.721432829	0.000008
54-15z2	dol	-6.24	-9.69	0.04	0.65		
54-16a2	dol	-7.82	-14.85				
54-16d1	dol	-7.69	-14.87				
54-16e	dol	-8.04	-14.41			0.718199951	0.000007
54-16f	dol	-6.25	-12.28				
54-16h	dol	-7.98	-15.65	0.01	0.19	0.715381057	0.000008
55-13a1	dol						
55-13a2	dol	-8.94	-16.22				
56-12e	dol						
PK8	cc-marble	-0.55	-13.16				
PK3	cc-marble	-0.20	-12.77			0.708046333	0.000007
PK5	cc-marble	-1.12	-12.96				
EK58	cc-marble	-2.73	-13.75	0.03	0.06	0.707360359	0.000008
EK80	cc-marble	-2.37	-9.38				
EK95	cc-marble	-0.29	-9.76			0.708085332	0.000008

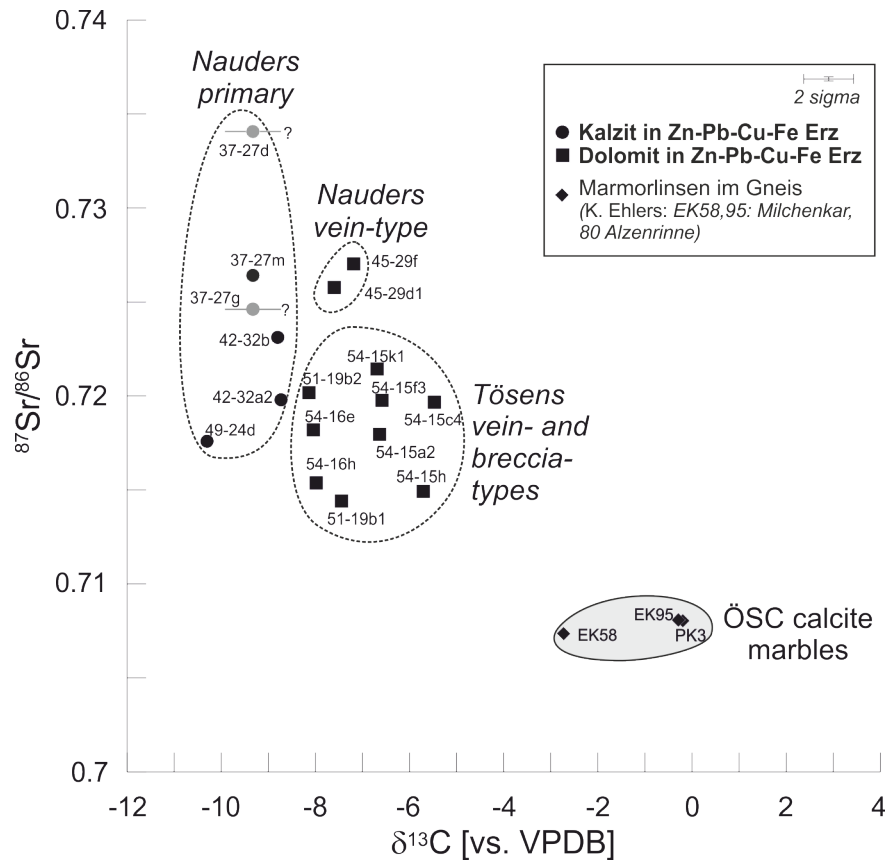


Abbildung 28:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  Daten von Calcit und Dolomit aus den ÖSK Vorkommen in Nauders und Tösens. Dazu einige Analysen von Marmorlinsen im ÖSK.

## Weiterführende Datenanalyse mit Diskussion

### Probendiskriminierung mit statistischer Hauptkomponentenanalyse (PCA)

#### Statistische Grundlagen

Im vorliegenden Fall wird eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) eingesetzt, um die beobachteten chemische Unterschiede innerhalb des Datensatzes statistisch zu stützen. Außerdem wird versucht, die Daten robust zu gruppieren. Nicht aufgenommen in die Elementliste der PCA sind Se, Cr, und Bi, da diese entweder keine variablen Verteilungen aufweisen oder meist unterhalb der Nachweisgrenzen liegen.

Die PCA ist eine multivariate statistische Methode, mit der lineare Transformationen einer Gruppe korrelierter Variablen generiert werden, so dass bestimmte optimale Bedingungen erreicht sind. Die linearen Transformationen werden als Hauptkomponenten bezeichnet: PC1, PC2, PC3 usw., wobei die maximale PC-Anzahl gleich der Anzahl der ausgewählten Variablen (d. H. Elemente) ist. Üblicherweise machen die ersten Komponenten einen großen Teil der Varianz des Datensatzes aus und enthalten somit die wesentlichen Informationen der Variablen. Aufschlussreiche Abhandlungen über PCA und verwandte multivariate Statistiken in der Geochemie werden von Aitchison (1984) und Grunsky (2010) gegeben. Der robuste Multivariate PCA-Algorithmus (Campbell 1980) wird für den vorliegenden Datensatz verwendet. Das multivariate Schätzverfahren gewichtet die Daten nach ihrem robust geschätzten Abstand vom Mittelwert (d. H. dem Mahalanobis-Abstand). Ausreißer haben niedrige Gewichtungen und daher einen geringeren Einfluss auf die Schätzung. Extreme Ausreißer werden von der Korrelationsberechnung entfernt, dann auf die robust bestimmten Hauptkomponenten projiziert. Die Daten wurden log-transformiert und auf den Z-Score der Gruppe skaliert, um eine nahezu Gauß'sche Verteilung zu erhalten und so den Einfluss extrem hoher Werte zu minimieren. Die Loadings (oder R-Modus, der die Interpretation von Elementkorrelationen ermöglicht) und die Scores (oder Q-Modus, der die Interpretation des Datencluster ermöglicht) werden in denselben binären RQ-Diagrammen (Zhou et al. 1983) gezeigt. In RQ-Diagrammen werden Proben als Punkte und Variablen als Vektoren dargestellt. Die Länge jedes Vektors ist proportional zur Variabilität der beiden angezeigten PCs. Die Richtung des Vektors und die Nähe zu den Proben geben an, wie stark die Probenposition durch diese Variable beeinflusst wird.

Tabelle 9. Robuste Korrelation der Elemente basierend auf der PCA. Obere Tabelle zeigt den ungefilterten Datensatz, die untere Tabelle des gefilterten.

unfiltered dataset															
Fe															
Ag	-0.58														
As	0.00	0.15													
Cd	<b>0.61</b>	<b>-0.71</b>	0.08												
Co	-0.51	0.26	0.00	-0.08											
Cu	-0.03	0.05	0.29	0.35	0.55										
Ga	-0.24	-0.14	0.23	0.21	0.56	0.39									
Ge	-0.51	0.27	0.18	-0.26	0.58	0.12	0.61								
Hg	0.25	-0.45	-0.03	<b>0.74</b>	0.29	0.45	0.34	-0.11							
In	0.08	-0.29	0.14	0.36	0.34	<b>0.62</b>	0.45	-0.02	0.31						
Mn	<b>0.65</b>	-0.30	0.02	0.10	<b>-0.78</b>	-0.39	-0.46	-0.54	-0.33	-0.10					
Ni	-0.48	0.53	0.29	<b>-0.60</b>	0.22	0.01	0.06	0.31	-0.46	-0.09	-0.18				
Pb	-0.49	<b>0.73</b>	0.18	<b>-0.60</b>	0.18	0.04	-0.08	0.30	-0.38	-0.17	-0.23	0.47			
Sb	-0.50	<b>0.66</b>	0.33	-0.39	0.37	0.24	0.19	0.38	-0.09	-0.02	-0.42	0.45	<b>0.65</b>		
Sn	-0.37	0.28	0.19	0.10	<b>0.63</b>	0.58	0.49	0.41	0.37	0.41	<b>-0.62</b>	0.08	0.23	0.57	
	Fe	Ag	As	Cd	Co	Cu	Ga	Ge	Hg	In	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn

filtered median																
Fe																
Ag	-0.42															
As	0.16	0.14														
Cd	<b>0.65</b>	<b>-0.62</b>	0.11													
Co	-0.16	-0.19	-0.17	0.26												
Cr	-0.18	0.34	0.24	-0.46	-0.28											
Cu	0.02	0.13	0.56	0.16	0.03	-0.01										
Ga	-0.22	-0.17	0.02	0.16	0.23	-0.27	0.24									
Ge	-0.37	0.17	0.19	-0.07	0.38	-0.05	0.24	0.50								
Hg	-0.06	-0.40	-0.24	0.42	0.50	-0.26	0.00	0.18	0.11							
In	-0.03	-0.38	0.12	0.37	0.54	-0.19	0.44	0.32	0.17	0.32						
Mn	<b>0.70</b>	-0.10	0.32	0.21	-0.38	0.04	-0.01	-0.33	-0.46	-0.44	-0.22					
Ni	-0.45	0.18	-0.07	-0.38	0.49	0.22	-0.11	0.03	0.23	0.01	0.18	-0.33				
Pb	-0.39	<b>0.80</b>	0.23	<b>-0.67</b>	-0.30	0.37	0.12	-0.15	0.06	-0.40	-0.43	-0.01	0.13			
Sb	-0.51	<b>0.61</b>	0.11	-0.55	-0.13	0.39	0.14	-0.01	0.28	-0.04	-0.15	-0.37	0.09	<b>0.67</b>		
Sn	-0.28	0.18	0.13	0.01	0.28	-0.13	0.47	0.37	0.43	0.33	0.29	-0.37	-0.05	0.23	0.51	
	Fe	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Hg	In	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn



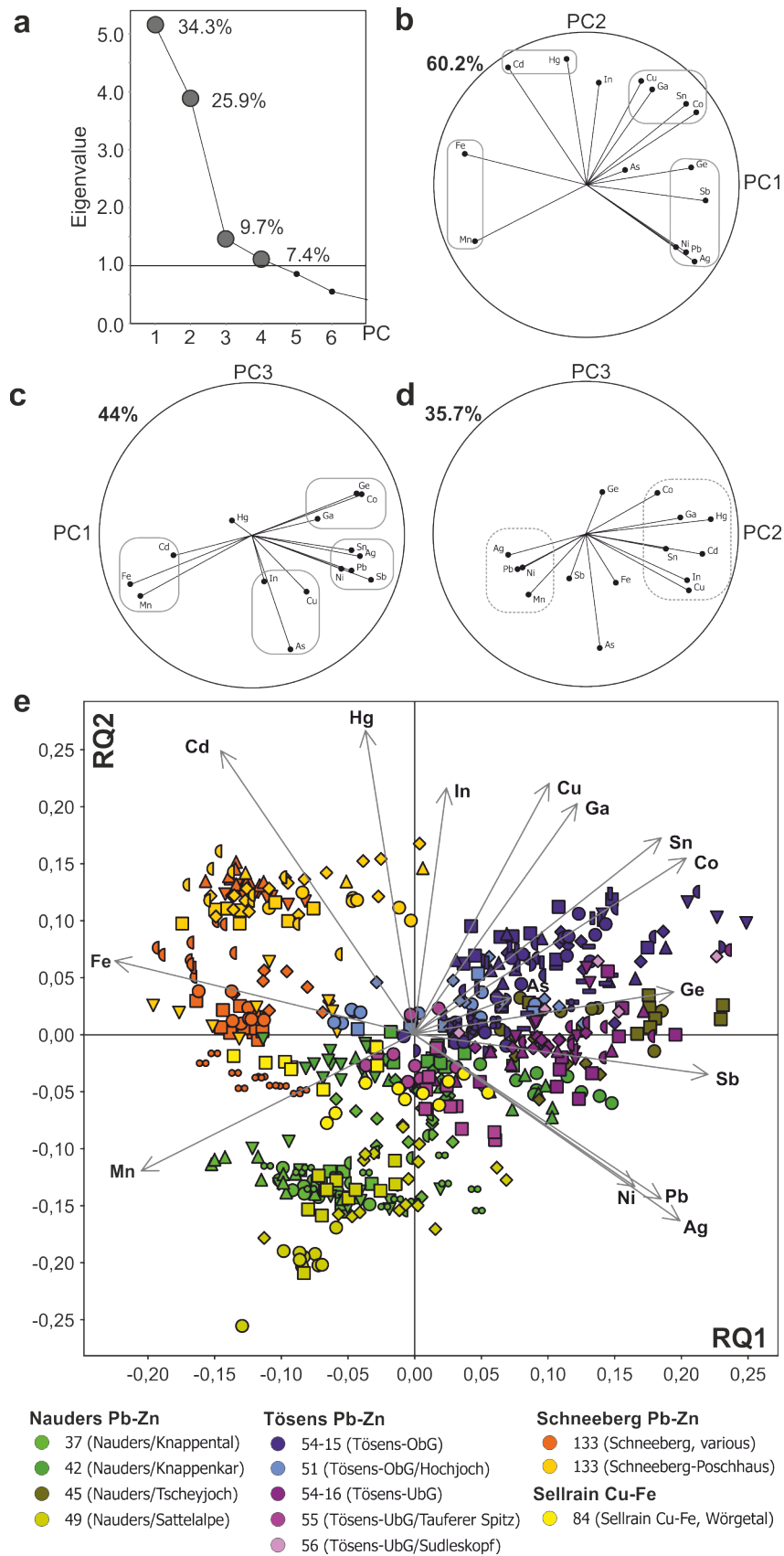


Abbildung 29: Hauptkomponentenanalyse (PCA) für Sphalerite im ÖSK (ungefilterter Datensatz). Siehe Text.

## Ergebnisse

Daten sind dem Anhang A1.7 zu entnehmen. Die Resultate der PCA sind in Abbildung 29 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass PC1 und PC2 gut 60% der Variation innerhalb des Datensatzes ausmachen (Abbildung 29a). Der PC1-PC2 Loading Plot zeigt demzufolge die robusteste Gruppierungen von Elementen (Abbildung 29b). Es sind eine Fe-Mn, eine Cd-Hg, eine Ge-Sb-Ni-Ag-Pb (-As), und eine Cu-Ga-Sn-Co Korrelation zu erkennen. Indium liegt genau zwischen Hg und Cu und kann keiner der Gruppen eindeutig zugeordnet werden. Schwächere Korrelationen sind in PC1-PC3 und PC2-PC3 plots zu erkennen (Abbildung 29c, d). Diese Korrelationen und weitere subtilere sind in Tabelle 9 quantifiziert. Signifikant sind negative Korrelationen Cd gegen Ag, Ni, Pb, sowie Fe gegen Sb, also auch Mn gegen Co, Sn.

Der PC1-PC2 Score Plot ergibt ein gute Diskriminierung der Reviere Abbildung 29e. Die Schneeberg Proben werden von den beiden Gruppen Fe-Mn und Cd-Hg beeinflusst. Proben vom Tösens Oberbergler Gang sind von der (Cu-) Ga-Sn-Co Gruppe definiert (und von Ge), während die vom Unterbergler Gang von der Gruppe Ge-Sb-Ni-Pb-As. Die vier Nauders Vorkommen zeigen eine eher heterogene Zuordnung: 37-Knapental und 49-Sattealpe sind von Mn beeinflusst und damit gleichzeitig antikorreliert mit Cu-Ga-Sn-Co und In. Proben aus 45-Tscheyjoch plotten im gleichen Gebiet wie Unterbergler Gang, was eine vormals unbekannte Verwandtschaft nahelegt. Die Proben aus 42-Knappenkar, 55-Taufere Spitz und 84-Wörgetal plotten nah am Ursprung und sind demnach nicht durch Korrelationen geprägt.

## Element-Partitionierungen in der Paragenese

George et al. (2015a) zeigt an einer Reihe von Sphalerit-Galenit-Chalkopyrit-Paragenesen, dass relative Partitionierung der meisten Spurenelemente zwischen den Erzphasen weder vom Erztyp, noch der geologischen Umgebung oder physikochemischen Bedingungen abhängig ist, sondern durch Ionenradius, Ladung und gekoppelter Substitution von staten geht. Manche Elemente (Ga, Sn, Tl) zeigen komplexe und nicht vorhersagbare Partitionierungen, die auf andere kontrollierende Faktoren hindeuten (George et al. 2015a).

Für einige Proben wurden mehrere Sulphid-Phasen (Sphalerit, Chalkopyrit und Pyrrhotin) und die Gesamtgesteinsgeochemie gemessen werden. Ein Vergleich zwischen den Phasen bzw. zwischen Phase und Gesamtgestein erlaubt Rückschlüsse zur Fraktionierung von Elementen unter den Phasen. Durch die eher geringe Datenlage (drei Proben mit Sphalerit und Chalkopyrit sowie eine Proben mit Sphalerit und Pyrrhotin) ist die Studie der inter-Phasenverteilung eher als Pilotstudie zu bezeichnen. Der Vergleich zwischen Sphalerit und Gesamtgesteinsgeochemie kann mit 14 Proben aus Schneeberg, Tösens und Nauders als umfangreich eingestuft werden.

## Sphalerit - Chalkopyrit

Der graphischer Vergleich der (gefilterten) Konzentrationen zwischen Sphalerit und Chalkopyrit in drei Proben (Nauders 42-32b, Tösens 54-15k, Wörgetal 84-43m) ergibt für die meisten Kationen ein recht einheitliches Bild der Element-Partitionierung (Abbildung 30a, b, c). In allen drei Proben sind Cd, Co, Mn, In, Ni (innerhalb der Unsicherheitsgrenzen durch Fehlerfortpflanzung) in Sphalerit, und Sn, Ge, Ag, Bi, und Cr in Chalkopyrit partitioniert. Die extremsten relativen Anreicherungen zeigen Cd und Co mit (unkalibrierten) Verteilungskoeffizienten  $D_{\text{Sph/Cpy}}$  von 180 bis 450 und Sn mit  $D_{\text{Sph/Cpy}}$  zwischen 0.002 und 0.0035, alle anderen Kationen-Verteilungskoeffizienten liegen dazwischen (Tabelle 10). Die Kationen Se, Ga, Pb, Sb, und As sind über die drei Proben heterogen verteilt, pendeln aber um  $\pm 1$ , was statt auf einer gleichmäßigen Partitionierung eher auf eine bevorzugte Partitionierung in (nicht gänzlich herausgefilterten) fremden Sulphosalz-Einschlüssen zurückzuführen ist.

Es lässt sich also bzgl. der HT-Metalle zusammenfassen, dass in den vorherrschenden metamorphen Sulphidparagenesen In und Co in Sphalerit partitionieren und Sn, Ag und Ge in Chalkopyrit. Sb und Ga sind unabhängig und eher in Fremdphasen vorherrschend. Diese qualitative Verteilung ist unabhängig von der Herkunft der Proben: die 84-Wörgetal Probe stammt aus der Cu-Fe Domäne und ist variszisch in der Kyanit-Zone überprägt worden, während 37-Nauders und 54-Tösens aus der Pb-Zn kommen und in der Andalusit Zone überprägt wurden. Keine der Proben hat die eoalpidische Chlorit/Chloritoid Grenze überschritten. Allein durch die drei Proben lassen sich noch keine Rückschlüsse auf die quantitativen Kontrollen der Verteilungskoeffizienten machen. Es deutet zumindest darauf hin, dass für einige Kationen höhere Varianzen in den Verteilungskoeffizient existieren als für andere. So ist  $D_{\text{Sph/Cpy}}(\text{In})$  und  $D_{\text{Sph/Cpy}}(\text{Sn})$  weitestgehend unabhängig von der Größenordnung der Konzentration in den Sulphiden bzw der Herkunft der Probe. Von der absoluten Konzentration abhängig erscheinen jedoch  $D_{\text{Sph/Cpy}}$  von Cd, Co und Mn. Solch signifikante Abhängigkeiten können durchaus auf ein Disäquilibrium zwischen beiden Phasen zurückzuführen sein. Möglich ist auch eine Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Herkunft der Proben.

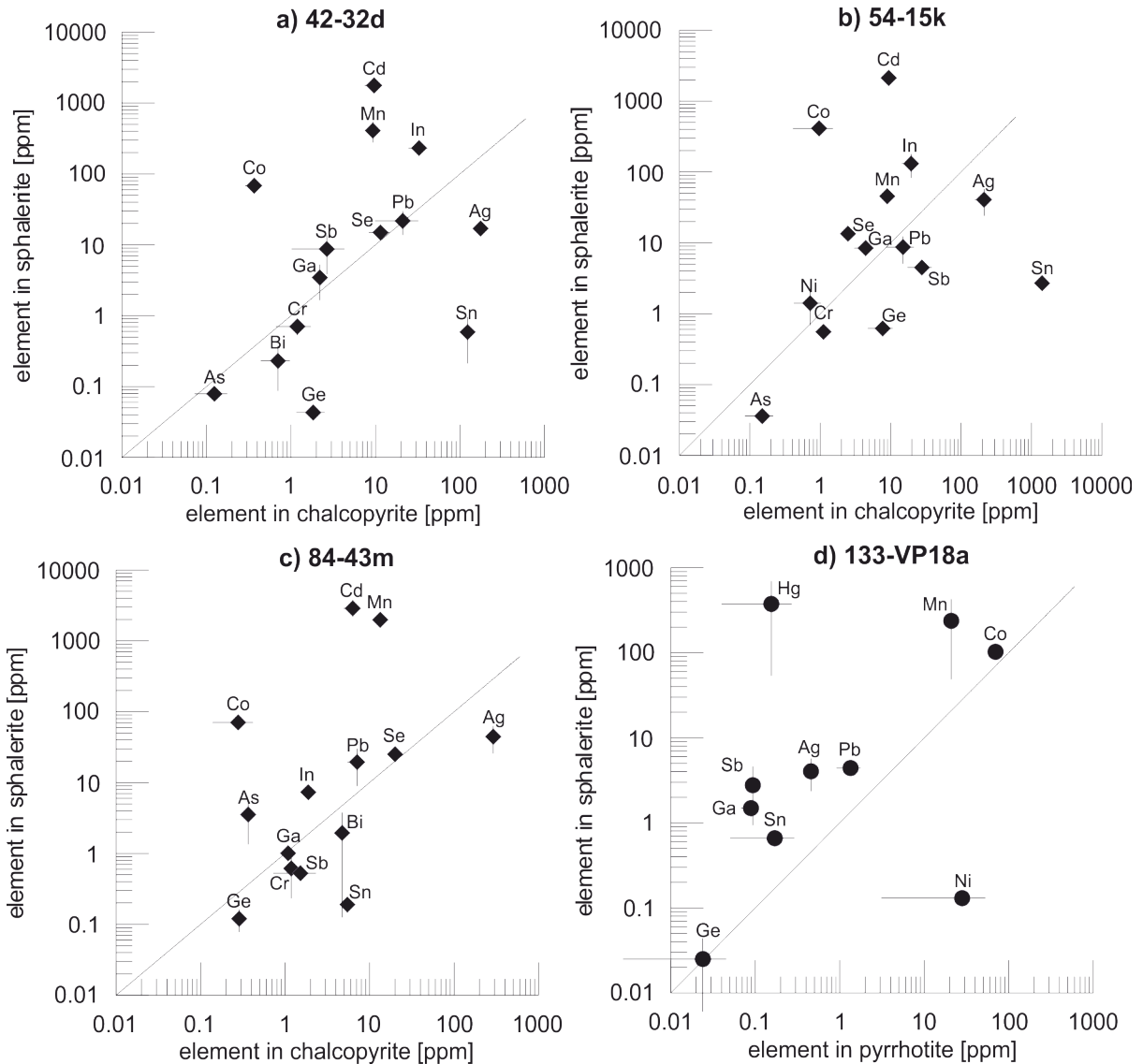


Abbildung 30: Vergleich der Kationenverteilung zwischen Sphalerit und Chalkopyrit (a-c) bzw. Pyrrhotin (d). Nur gefilterte Datensätze wurden verwendet.

### Sphalerit - Pyrrhotin

In einer Probe aus dem Schneeberger Poschhausstollen wurde Sphalerit mit Pyrrhotin verglichen. Für die Kationen Hg, Ga, Mn, Co, Pb, Sb, Ag, Sn, und Ge ergibt sich eine Partitionierung in Sphalerit, nur Ni ist bevorzugt in Pyrrhotin eingebaut (Abbildung 30d). Die extremen  $D_{\text{Sph/Po}}$  sind 2400 für Hg und 0.005 für Ni (Tabelle 11). Im Vergleich zur Sphalerit/Chalkopyrit Verteilung ist  $D_{\text{Sph/Co}}$  von Co mit 1.5 recht ausgeglichen und Sn partitioniert bevorzugt in Sphalerit gegenüber Pyrrhotin. Alle anderen Kationen zeigen hohe Schwankungen und sind demnach auch stark von (nicht gänzlich herausgefilterten) Einschlüssen abhängig.

### Sphalerit - Silikate

Die Mineralchemie-Daten von Glimmern, Granaten und Gahniten sind vor Bericht-Abgabe nicht aufbereitet worden und werden nachgeliefert.

### Sphalerit - Gesamtgestein

Der Vergleich der Kationenkonzentrationen in Sphalerit mit denen im Gesamtgestein erlaubt Rückschlüsse auf mögliche Partitionierungen in anderen Phasen in den metamorphen Erzen. Um direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen, sind die Konzentrationen im Gesamtgestein auf hypothetische 100% Sphalerit normiert. Der Faktor ist  $(66.94 - S_{\text{cations}}) / Z_{\text{WR}}$  [Gew%/Gew%], wobei der Wert 66.94 aus der Stöchiometrie,  $S_{\text{cations}}$  aus den jeweiligen gefilterten Laserablations-Daten folgt, und  $Z_{\text{WR}}$  die Konzentration

Tabelle 10. Verteilung von Kationen zwischen Sphalerit und Chalkopyrit (gefilterte Datensätze).

	42-32d1_cpy						54-15K1_cpy						
	sph	± 1s	cpy	± 1s	$D_{Sph/Cpy}$	±	sph	± 1s	cpy	± 1s	$D_{Sph/Cpy}$	±	sph
Ni	1.4	1.9	b.d.l.	b.d.l.	>>1	n.d.	1.4	0.7	0.7	0.3	>>1	n.d.	0.2
Co	68.1	7.1	0.4	0.1	<b>185.6</b>	<b>59.8</b>	411.9	83.3	1.0	0.6	<b>428.2</b>	<b>332.8</b>	70.7
Cd	1773.0	57.0	9.7	2.2	<b>183.7</b>	<b>47.9</b>	2121.0	63.0	9.4	1.5	<b>225.8</b>	<b>41.8</b>	2881.0
Mn	409.3	131.4	9.3	0.3	<b>44.0</b>	<b>15.5</b>	45.5	2.0	8.9	0.3	<b>5.1</b>	<b>0.4</b>	1980.0
In	232.1	29.7	32.8	8.1	<b>7.1</b>	<b>2.7</b>	131.3	49.0	19.6	5.1	<b>6.7</b>	<b>4.3</b>	7.3
Se	14.9	1.5	11.5	3.1	<b>1.3</b>	<b>0.5</b>	13.5	1.0	2.5	10.2	<b>5.4</b>	<b>22.7</b>	25.2
Sb	8.7	4.9	2.7	1.6	<b>3.3</b>	<b>3.9</b>	8.7	3.6	15.0	6.4	<b>0.581</b>	<b>0.5</b>	0.5
Pb	21.8	8.0	21.0	11.1	<b>1.0</b>	<b>0.9</b>	4.5	0.7	27.8	10.5	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	19.5
As	0.1	0.6	0.1	0.1	<b>0.637</b>	<b>5.0</b>	0.0	0.2	0.2	0.1	<b>0.240</b>	<b>1.7</b>	3.6
Ga	3.5	1.8	2.2	0.3	<b>1.6</b>	<b>1.1</b>	8.4	11.7	4.4	1.4	<b>1.9</b>	<b>3.2</b>	1.0
Cr	0.7	0.2	1.2	0.5	<b>0.591</b>	<b>0.408</b>	0.6	0.1	1.1	0.2	<b>0.499</b>	<b>0.163</b>	0.6
Bi	0.2	0.1	0.7	0.3	<b>0.327</b>	<b>0.327</b>	0.0	0.0	0.0	0.1	<b>0.114</b>	<b>0.247</b>	2.0
Ge	0.0	0.1	1.8	0.7	<b>0.023</b>	<b>0.051</b>	0.6	1.9	7.7	3.0	<b>0.080</b>	<b>0.282</b>	0.1
Ag	17.0	18.7	175.6	21.0	<b>0.097</b>	<b>0.118</b>	40.6	16.5	211.5	55.0	<b>0.192</b>	<b>0.128</b>	44.5
Sn	0.6	0.4	123.0	3.9	<b>0.005</b>	<b>0.003</b>	2.7	0.4	1413.0	122.6	<b>0.002</b>	<b>0.000</b>	0.2

Tabelle 11. Verteilung von Kationen zwischen Sphalerit und Pyrrhotin (gefilterte Datensätze).

	133-VP18A					
	sph	± 1s	po	± 1s	Sph/Po	±
Hg	374.89	321.48	0.16	0.12	<b>2418.61</b>	<b>3870.18</b>
Ga	1.49	0.29	0.09	0.02	<b>16.73</b>	<b>7.22</b>
Mn	237.35	188.72	20.84	0.69	<b>11.39</b>	<b>9.43</b>
Co	102.60	9.43	69.65	4.78	<b>1.47</b>	<b>0.24</b>
Pb	4.41	4.60	1.34	0.43	<b>3.29</b>	<b>4.48</b>
Sb	2.77	1.83	0.09	0.51	<b>29.63</b>	<b>182.4</b>
Ag	4.04	1.68	0.46	3.41	<b>8.85</b>	<b>69.93</b>
Sn	0.66	0.72	0.17	0.12	<b>3.88</b>	<b>6.97</b>
Ge	0.03	0.02	0.02	0.02	<b>1.04</b>	<b>1.71</b>
Ni	0.13	0.18	28.10	25.00	<b>0.005</b>	<b>0.01</b>

Tabelle 12. Anreicherung von Kationen im Gesamtgestein gegenüber Sphalerit (gefilterter Datensatz). Die zugrunde liegenden Gesamtgesteinswerte sind auf den berechneten Zn-Gehalt im Sphalerit normiert (66.94 wt% - ( $S_{cations}$  wt%)), wobei der Wert 66.94 wt% aus der Stöchiometrie folgt und  $S_{cations}$  aus den gefilterten Laserablations-Daten.

sample	133-S02	133-S03	133-S09	133-VP07b	133-VP18b	133-VP45	37-27h	37-27j	37-27k	42-32b
Zn in WR (wt%)	34.66	4.02	4.84	17.85	2.78	16.08	20.11	6.82	2.42	1.78
Zn in SPH (wt%)	55.95	55.67	57.26	56.28	55.95	56.24	57.43	57.46	57.30	55.60
	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$	$D_{Sph/WR}^*$
Cd	0.504 (0.503)	0.975 (0.995)	0.438 (0.44)	0.593 (0.595)	0.694 (0.713)	0.513 (0.515)	0.636 (0.757)	0.729 (0.728)	0.48 (0.486)	0.436 (0.439)
Co	0.72 (0.718)	0.036 (0.037)	0.175 (0.177)	0.324 (0.326)	0.193 (0.193)	0.341 (0.341)	0.963 (0.96)	0.812 (0.974)	0.15 (0.157)	0.16 (0.162)
In	0.39 (0.39)	0.486 (0.486)	0.616 (0.62)	0.486 (0.523)	0.481 (0.478)	0.707 (0.71)	0.494 (0.562)	1.03 (1.18)	1.431 (1.532)	0.396 (0.397)
Ga	0.264 (0.268)	0.012 (0.013)	0.107 (0.106)	0.158 (0.164)	0.005 (0.006)	0.072 (0.072)	0.007 (0.007)	0.002 (0.002)	0.001 (0.001)	0.016 (0.029)
Ge	0.01 (0.009)	0.001 (0.001)	0.009 (0.009)	0.015 (0.014)	0.001 (0.001)	0.009 (0.01)	0.011 (0.015)	0.009 (0.01)	0.001 (0.002)	0.001 (0.002)
Sn	0.151 (0.161)	0.002 (0.002)	0.006 (0.007)	0.007 (0.009)	0.005 (0.009)	0.012 (0.021)	0.002 (0.006)	0.006 (0.006)	0.001 (0.001)	0.009 (0.01)
Ag	0.854 (0.842)	0.006 (0.006)	0.001 (0.001)	0.124 (0.131)	0.009 (0.010)	0.239 (0.274)	0.168 (0.197)	0.411 (0.435)	0.006 (0.015)	0.026 (0.035)
Sb	0.097 (0.11)	<0.001 (<0.001)	<0.001 (<0.001)	0.002 (0.005)	0.002 (0.002)	0.009 (0.014)	0.026 (0.046)	0.136 (0.115)	0.002 (0.002)	0.008 (0.017)
As	0.025 (0.021)	<0.001 (<0.001)	0.003 (0.004)	0.014 (0.014)	0.053 (0.052)	0.002 (0.002)	0.001 (0.024)	0.001 (0.002)	0.001 (0.008)	<0.001 (<0.001)
Bi	0.054 (0.063)	0.001 (0.004)	<0.001 (<0.001)	0.002 (0.004)	0.001 (0.001)	0.01 (0.041)	0.005 (0.005)	0.006 (0.014)	0.001 (0.002)	0.002 (0.009)
Ni	0.018 (0.02)	<0.001 (<0.001)	0.001 (0.001)	<0.001 (<0.001)	<0.001 (<0.001)	0.001 (0.001)	0.003 (0.009)	0.017 (0.047)	0.002 (0.002)	0.001 (0.001)

im Gesamtgestein ist. In Betracht gezogen werden nur die Elemente, die nach Erkenntnisstand bevorzugt in Sphalerit partitionieren (Cd, In, Co, Ga) und Ge, Sn als wichtige Begleitmetalle, deren Wirt nicht immer klar ist (Tabelle 5).

Die Elemente Co, Ga, Ge, Sn sind bevorzugt im Gesamtgestein angereichert (wenn auf 100% Sphalerit normiert), während Cd und In, abhängig von der Probe auch bevorzugt im Sphalerit angereichert sein können (Abbildung 31). In Tabelle 12 sind die  $D_{\text{Sph/WR}}$ -Werte für jede Probe aufgelistet, und es zeigt sich, dass im Durchschnitt Ge und Sn (0.007 und 0.04, respektive) die geringsten Werte haben und Cd, In und Co die höchsten (0.65, 0.63, 0.33 respektive). Die Proben 37-Knappental und 54-Tösens weisen D-Werte für In um/über 1 auf. D-Werte um 1 bedeuten eine komplette Partitionierung des Elements in Sphalerit, Werte  $<1$  zeigen, dass es durchaus andere Phasen außer Sphalerit in den Gesteinen gibt, die diese Elemente aufnehmen. Dies war zu für Sn, Ge und Co zu erwarten, angesichts der Partitionierung in Chalkopyrit bzw. im Falle von Co teilweise in Pyrrhotin (siehe vorhergehende Kapitel). Gallium ist nicht vom Vererzungsgrad, somit nicht von Sphalerit, kontrolliert (Abbildung 22), sondern wahrscheinlich von Al-Silikaten (Korrelation zwischen Al und Ga). Erstaunlich ist, dass alle bzw. die meisten  $D_{\text{Sph/WR}}$ -Werte von Cd und In  $<1$  sind, obwohl keine anderen Wirts-Phasen von Cd bestimmt wurden. Allerdings weist Schwartz (2000) auf eine Reihe von Cd-führenden Sulphide hin (v.a., Boulangerit, Fahlerz, Stannit, Chalkopyrit). In Schneeberger Fahlerzen

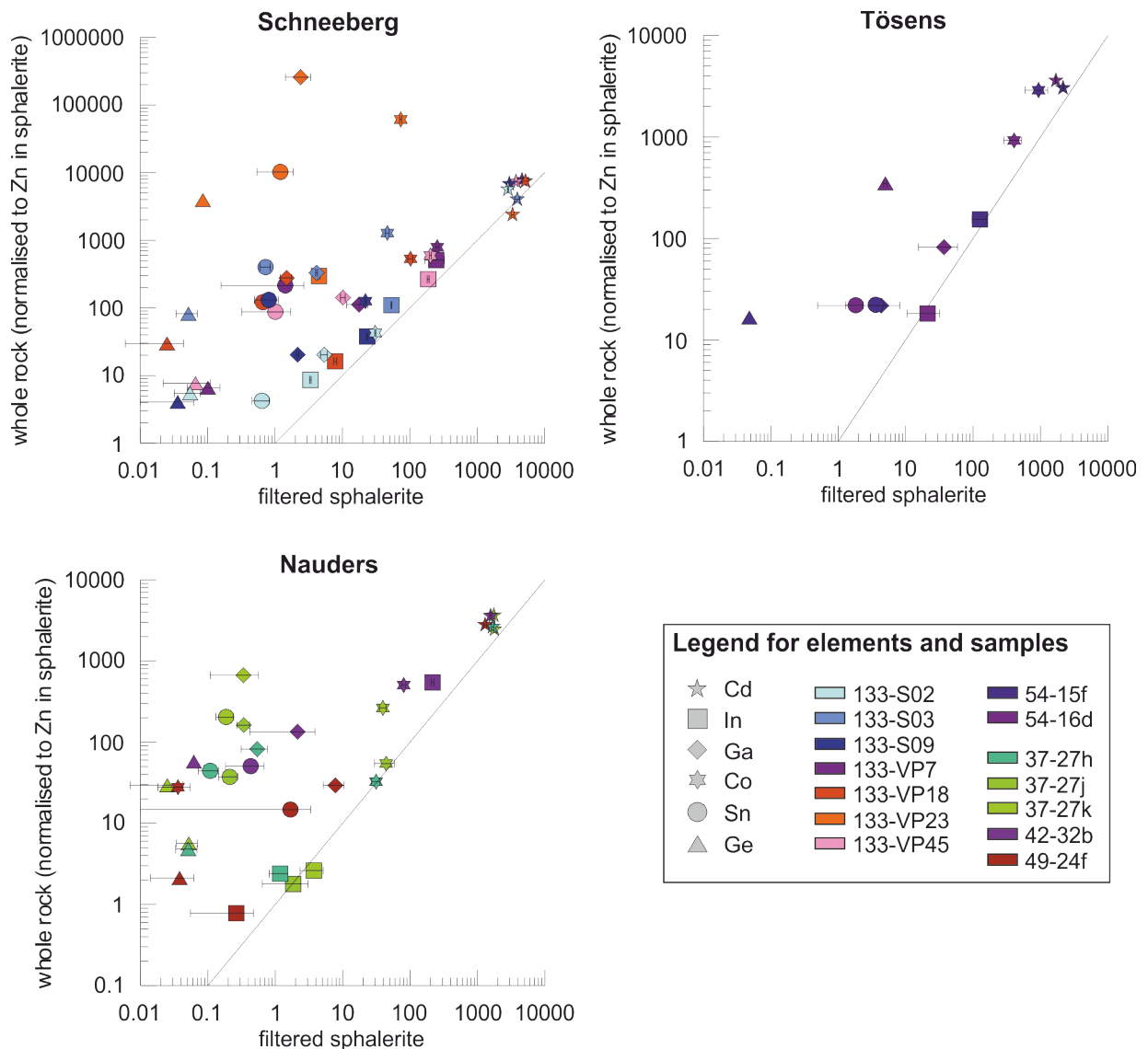


Abbildung 31: Vergleich einiger Kationenverteilung zwischen Sphalerit (gefilterter Datensatz) und Gesamtgestein. Die Gesamtgesteinswerte sind auf den berechneten Zn-Gehalt im Sphalerit normiert (66.94 wt% - ( $S_{\text{cations}}$  wt%), wobei der Wert 66.94 wt% aus der Stöchiometrie folgt und  $S_{\text{cations}}$  aus den gefilterten Laserablations-Daten.

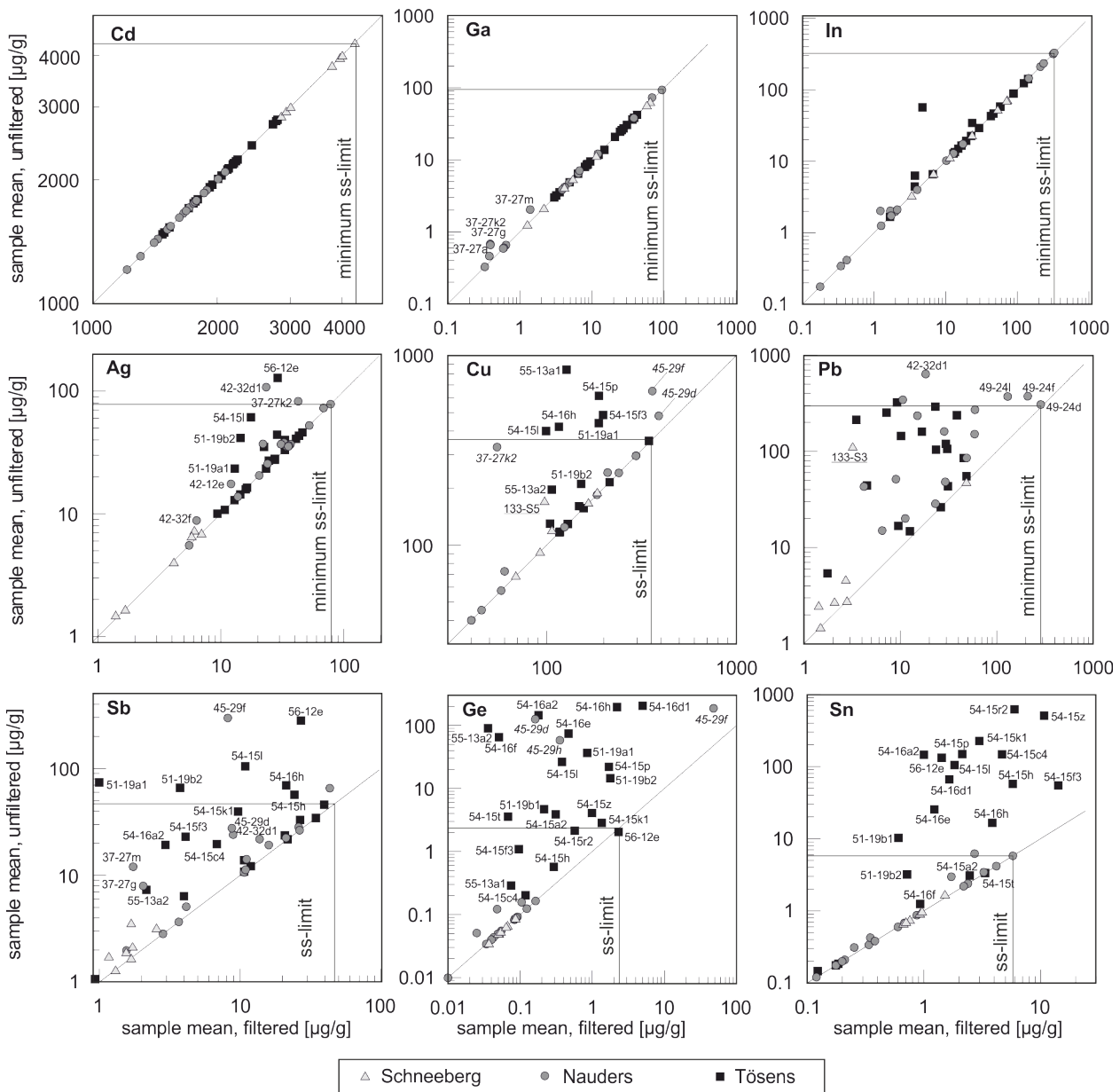


Abbildung 32: Vergleich von gefilterten und ungefilterten Probenmittelwerten für mehrere Elemente im Binärdiagramm zeigt die regionalen Unterschiede und gibt auch eine Abschätzung für die Obergrenzen der festen Lösung von Metallen in Sphaleriten

wurden Cd-Gehalte von bis zu 1.2 Gew.% beschrieben (Ungerank and Holzmann 2011). Bekannte In-führende Phasen in hydrothermalen Erzen sind Roquesit  $[\text{CuInS}_2]$  und Sakuraiit  $[(\text{Cu,ZnFe})_3(\text{In,Sn})_4\text{S}_4]$  (Bauer et al. 2019). In einer Probe aus 54-15 Tösens-ObG wurde ein In-führender Kassiterit durch Anomalien im Laserspektrum determiniert (Tabelle 5). Insgesamt betrachtet bedarf es hier aber weitergehender chemischer Studien an den Gangphasen.

### Kationensubstitution in metamorphen Sphalerit-Typen

Die Bestimmung von Grenzen und Modi der Element-Festlösung sind wichtige neue Ergebnisse in der Studie für metamorphe Sphalerite. Die Abschätzung von Festlösungs-Grenzen in den metamorphen Sphaleriten ist durch die binäre Darstellung von ungefilterten und gefilterten Proben-Mittelwerten möglich (Abbildung 32). Hierbei werden die (tw. minimale) Festlösungs-Grenzen durch die Maxima auf der 1:1 Linie angezeigt.

Korrelationen und Anti-Korrelationen zwischen Elementen sind hinsichtlich der Zn-Substitutionen in der Sphalerit-Struktur zu interpretieren. Die Resultate der PCA (Abbildung 29) und die robusten Korrelati-

onen (Tabelle 9) sind hierfür nur bedingt zu verwenden, da Probensatz-Korrelationen zwar Rückschlüsse auf geochemisch kontrollierte Verteilungen in den einzelnen Vorkommen erlauben, aber nicht unbedingt Hinweise auf kristallchemische Substitutions-Korrelationen geben. Vielmehr sollten hier theoretische Abschätzungen basierend auf Ionenradii mit realen Element-Korrelationen innerhalb von einzelnen Proben verbunden werden. In Abbildung 33 sind Ionenradii gegen Ionenvalenzen (Shannon 1976) dargestellt; dieses Diagramm erlaubt eine Abschätzung der theoretischen Ionen-Kompatibilität in die Struktur von Sphalerit bzw. Chalkopyrit und Pyrrhotin, durch die Substitution von  $Zn^{2+}$  bzw.  $Cu^{2+}$  und  $Fe^{2+}$ .

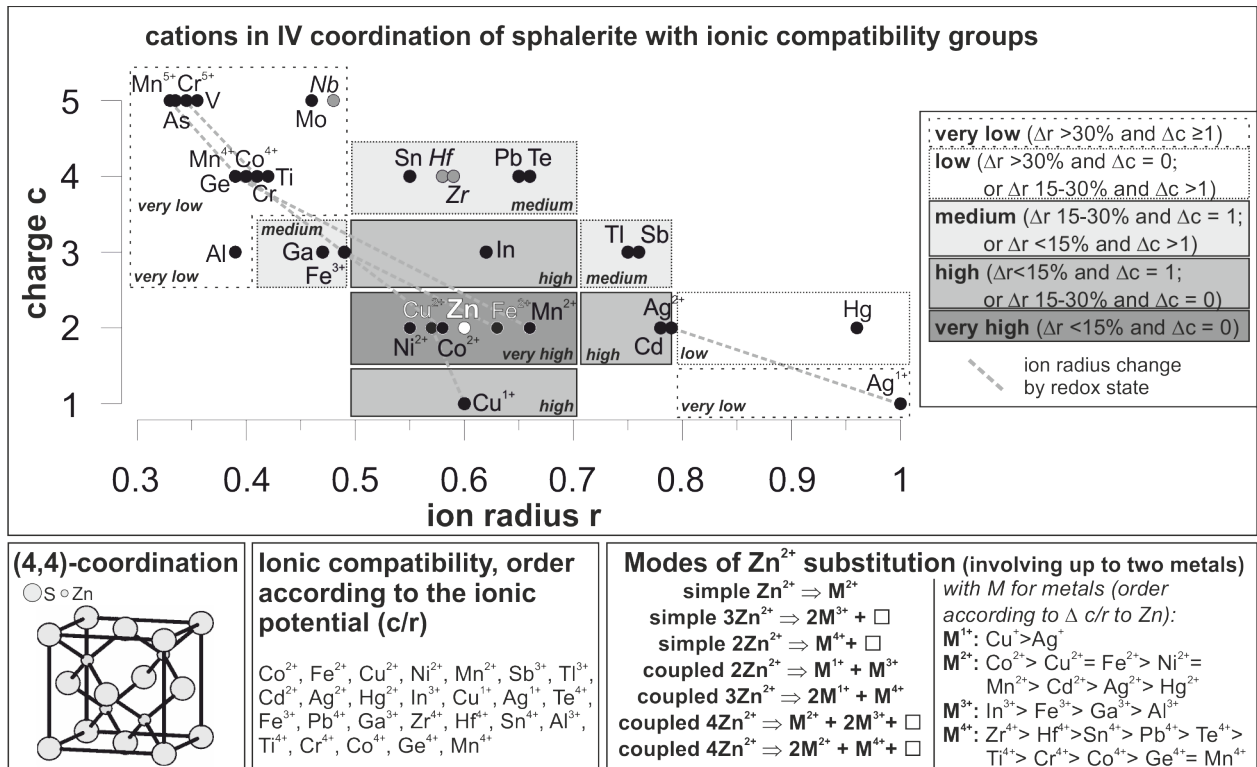


Abbildung 33: Kationen-Substitutionsmatrix für Zn, mit Feldern der Substituierbarkeit gemäß der Goldschmidt-Regeln.

Es folgt eine Interpretation der Substitutionen und Grenzen zu den einzelnen Elementen im Vergleich zu Literaturdaten.

- Fe: In den analysierten Sphaleriten ist Fe mit Gehalten bis zu ~11 Gew.-% vorhanden. Die starke Streuung (hohe RSD) in diversen Proben (Abbildung 15b, Abbildung 16) sind vor allem auf Pyrrhotin-Einschlüsse zurückzuführen. Jedoch hat sich in den Mikroanalysen (Abbildung 13, Abbildung 12) gezeigt, dass lokale Entmischung von Fe keine Effekte auf den durchschnittlichen Fe-Gehalt haben (oder umgekehrt), allenfalls auf die Streuung. Mitgemessene Kupferkrankheit in verschiedenen Proben hat andererseits eine direkte Auswirkung auf den absoluten Fe-Gehalt (siehe Cu weiter unten). Die PCA weist auf eine Korrelation zwischen Fe-Mn hin, die bereits in den ungefilterten Daten (Abbildung 34) zu erkennen ist. Eine Abschätzung der maximalen Konzentration in Festlösung ist nicht möglich. Unter Laborbedingungen können bis zu 56 Mol.-% FeS ZnS ersetzen (Vaughan and Craig 1978). Die direkte Substitution von  $Zn^{2+}$  durch  $Fe^{2+}$  ist wahrscheinlich.
- Cd: Sphalerit aus verschiedenen Lagerstätten(Typen) ist durch spezifische Bereiche (0.2 bis 1.0 Gew.-%) der Cd-Konzentrationen gekennzeichnet (Cook et al. 2009). Im vorliegenden Sphalerit-Probensatz zeigt Cd Konzentrationen zwischen 1000 und 6400  $\mu g/g$ . Cd ist in fester Lösung vorhanden was die recht geringe RSD zeigt (Abbildung 15b). In Schneeberg ist die Varianz innerhalb der Proben recht hoch (Abbildung 34) und die  $D_{Sph/WR} < 1$  (Tabelle 12) zeigt, dass dort neben Sphalerit andere Wirtminerale signifikante Cd-Menge einbauen. Die PCA weist auf eine Korrelation zwischen Cd-Hg hin, die in den ungefilterten Daten (Abbildung 34) zu erkennen ist. Eine Abschätzung der maximalen Konzentration in Festlösung ist nicht möglich, da der gefilterte Datensatz sich nicht vom ungefiltertem unterscheidet (Abbildung 32). Bei höheren Temperaturen zeigt Cd eine umfangreiche feste Lösung in Sphalerit (Chen

et al. 1988). Substitutionen erstrecken sich auf etwa 14 Mol-% CdS (Tauson 1977; Patrick et al. 1998). Alle Hinweise deuten auf direkte Substitution von  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Cd}^{2+}$  hin.

- Hg: Im vorliegenden Sphalerit-Probensatz zeigt Hg Konzentrationen von bis zu 1700  $\mu\text{g/g}$ . Die Varianz innerhalb der Proben und Vorkommen ist gering, wobei Hg-haltiger Tetrahedrit in Proben mit außergewöhnlich hohen Werten bis zu 6200  $\mu\text{g/g}$  eine Rolle spielt. Hg ist in fester Lösung vorhanden, was die recht geringe RSD zeigt (Abbildung 15b). Die PCA weist auf eine Korrelation zwischen Cd-Hg hin, die in den ungefilterten Daten (Abbildung 34) zu erkennen ist. Eine Abschätzung der maximalen Festlösungskonzentration ist nicht möglich. Direkte Substitution von  $\text{Hg}^{2+}$  für  $\text{Zn}^{2+}$  erscheint wahrscheinlich. Aus der Lagerstätte Eskay Creek (Kanada) wurden außergewöhnlich hohe Hg Gehalte von bis zu 16.35 Gew.-% in Sphalerit dokumentiert (Grammatikopoulos et al. 2006). Auch hier sind in den Proben häufig Zinnober, Hg-haltiger Tetrahedrit und andere Hg-Sulphide vorhanden.
- Cu: Im Probensatz ist Cu stark von Chalkopyrit-Einschlüssen beeinflusst, die zu extrem hohen Analysen führen ( $\sim 27000 \mu\text{g/g}$ ). Fein verteilte Chalkopyrit-Einschlüsse sind durch kombinierte Sphalerit-Chalkopyrit Ausfällung bzw. Cu-Alteration entstanden, weniger durch Entmischung von vorhandenem Cu in Sphalerit. Die Gekoppelte Substitution von 2  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Cu}^{1+} + \text{X}^{3+}$  (z.B. In, Ga) ist zu erwarten (Cook et al. 2009). Der Vergleich von ungefiltertem mit gefiltertem Datensatz zeigt eine Grenze der Festlösung von 350  $\mu\text{g/g}$  (Abbildung 32).
- Mn: Der Mn-Durchschnitt in Sphalerit im gesamten Datensatz liegt bei 440  $\mu\text{g/g}$ . Extreme Werte (bis 12000  $\mu\text{g/g}$ ) sind von Mn-reichen Karbonaten beeinflusst. Direkte Substitution von  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Mn}^{2+}$  ist zu erwarten. Die PCA weist auf eine Korrelation zwischen Fe-Mn hin. Hundert bis einige Tausend ppm, die häufig beträchtliche Schwankungen innerhalb der Handprobe oder des Aufschlags zeigen, sind in natürlichem Sphalerit üblich (Graeser 1969). Eine Abschätzung der maximalen Festlösungskonzentration ist nicht möglich. Laut Sombuthawee et al. (1978) beträgt die Obergrenze des Einbaus von MnS in der Sphaleritstruktur ca. 7 mol% MnS. In Experimenten wurden Substitution auf bis zu 15 Mol-% MnS ermittelt (Tauson 1977; Patrick et al. 1998).
- Co: Im Datensatz ist Co mit bis zu 1000  $\mu\text{g/g}$  in Sphalerit gelöst. Auch Pyrrhotin kann Co in signifikanten Mengen einbauen ( $D_{\text{Sph/Po}} = 1.47$ : Tabelle 11). Direkte Substitution von  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Co}^{2+}$  ist zu erwarten, während die Anwesenheit von oxidiertem  $\text{Co}^{4+}$  im Sulphid kaum zu erwarten ist. Eine Abschätzung der maximalen Festlösungskonzentration ist nicht möglich. Der Co-Gehalt des High-Co-Sphalerite in der Kipuchi Lagerstätte zeigen Maxima von 2300 ppm, dies sind die höchsten dokumentierten Gehalte in natürlichem Sphalerit (Cook et al. 2009). Phasendiagramme legen allerdings eine umfassende Lösung von festem CoS-ZnS nahe (Cook et al. 2009).
- In: Im Sphalerit-Datensatz erreicht In in wenigen Vorkommen Konzentrationen über 100  $\mu\text{g/g}$ . Die feste Lösung ist belegt durch geringe Varianz innerhalb der Proben. Eine Abschätzung der maximalen Festlösungskonzentration ist nicht möglich. Sphalerit mit bis zu 6.7 Gew.-% In koexistiert mit Bändern aus Sn-führendem Sphalerit mit bis zu 2.3 Gew.-% (Cook et al. 2009). Die In-Konzentration korreliert oft mit Cu (ausgenommen solche mit Kupfer-Krankheit: (Abbildung 34) und bestätigt die gekoppelte Substitution  $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+}$  zu 2  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Ga: Die Erze zeigen eine heterogene Verteilung von Gallium an: Einerseits ist Ga unter den Sulphiden klar in Sphalerit partitioniert (Abbildung 30) und zeigt mancherorts Anreicherungen in Sphalerit weit über 100  $\mu\text{g/g}$ , in 51-Hochjoch gar bis zu  $>1000 \mu\text{g/g}$ . (Abbildung 31). Andererseits zeigt sich im Gesamtgestein ein deutliches Bild einer Ga-Abhängigkeit vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehalt (bzw. dem Modalbestand von Glimmern und Feldspäten). Es bleibt bis aufs weitere unklar, inwieweit sich Ga im Verlauf der Erzgenese umlagert. Krämer et al. (1987) belegen experimentell bis zu 20 Mol-% feste  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ -Lösung in Sphalerit.
- Ge: Im Probensatz zeigen die Vorkommen 45-Tscheyjoch, 54-16-Tösens UbG, 55-Tauerer Spitz UbG mit  $> 100 \mu\text{g/g}$  recht hohe Werte für Ge in Sphalerit. Allerdings zeigt der gefilterte Datensatz eine sehr geringe Festlösungs-Grenze von  $\sim 2 \mu\text{g/g}$  und in Folge dessen eine dominante hohe Kontrolle durch Einschlüsse. Es zeigen sich keine klaren Element-Korrelationen mit Ge. Die PCA Ergebnisse deuten hingegen auf eine Zugehörigkeit zur Ge-Sb-Ni-Ag-Pb (-As) Gruppe, somit wären im Allgemeinen Pb-haltige Sulphosalze der Haupt-Wirt von Ge. Germanium ist also eines der problematischen Elemente, da keine klaren Wirte bestimmbar sind. In wenigen Laserspektren werden Sn-Ge Anomalien als Indiz für Ge-Kassiterit gewertet. In dem vorliegenden und in anderen Datensätzen (Cook et al. 2009) gibt es keine Hinweise auf gekoppelte Substitutionen, an denen einwertige Ionen beteiligt sind (z.B. Cu oder Ag). Dies lässt vermuten, dass  $\text{Ge}^{2+}$  über  $\text{Ge}^{4+}$  vorherrscht (Cook et al. 2009). In Tres Marias, Mexiko, zeigt eine Ge-Anreicherung mit einer positiven Korrelation mit Fe. Dies ist hier nicht der Fall.
- Sn: In den Proben ist Sn heterogen verteilt mit Konzentrationen in Sphalerit von bis zu 700  $\mu\text{g/g}$ . Aller-



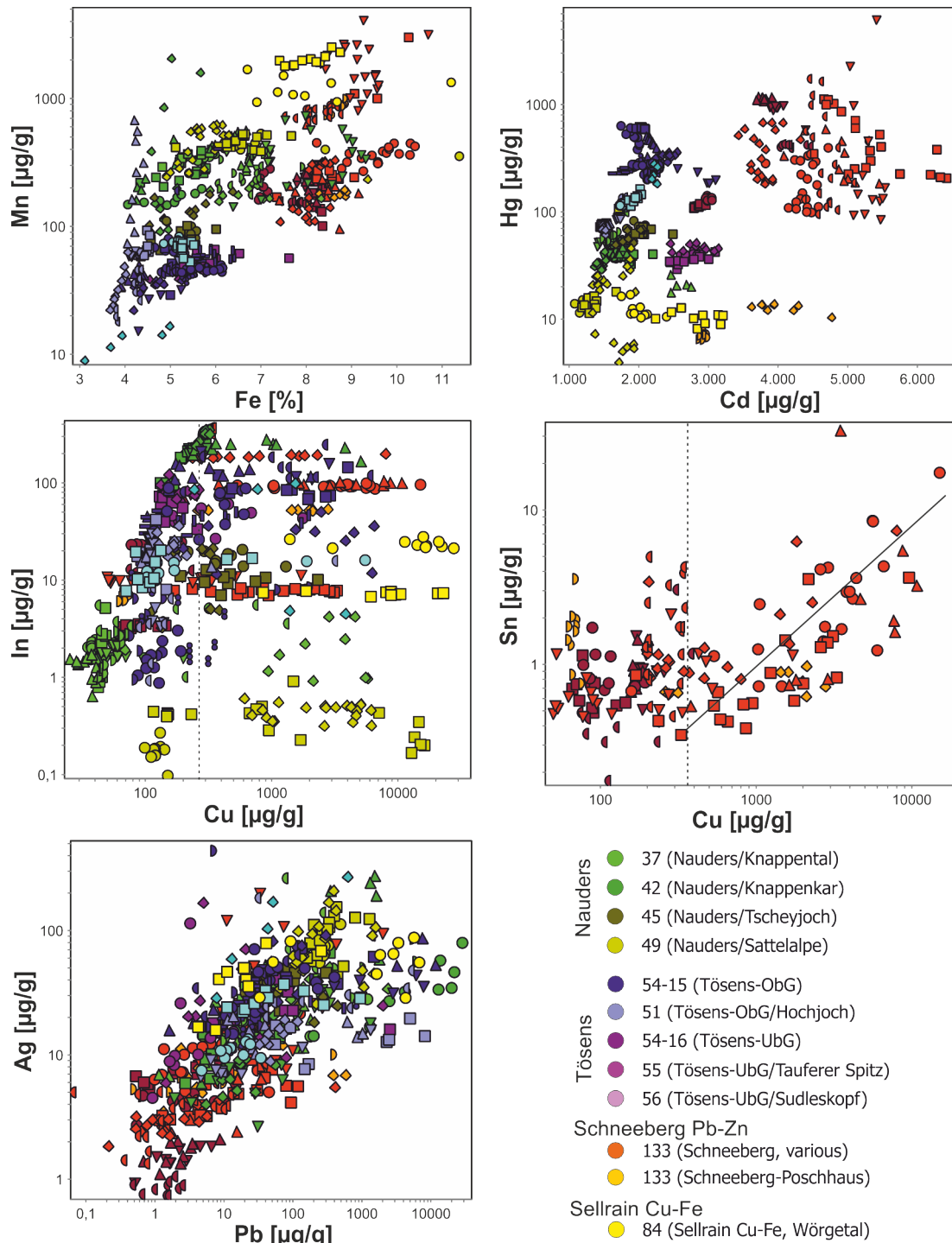


Abbildung 34: Binärdiagramm mit ungefilterten Daten, das einige der regionalen Korrelationen innerhalb des Datensatzes zeigt.

dings deuten die hohen RSD auf eine hohe Signifikanz von Einschüssen hin. Der gefilterte Datensatz ergibt eine sehr geringe Festlösungs-Grenze von  $\sim 6 \mu\text{g/g}$  für Sn. Der  $D_{\text{Sph/cpy}} < 1$  (Tabelle 10) zeigt, dass Sn v.a. von Chalkopyrit kontrolliert ist. Allgemein korrelieren im Bereich oberhalb der Festlösungs-grenzen die Sn-Konzentrationen gut mit Cu (Abbildung 34). Ono et al. (2004) dokumentierten 1.8 bis 4.3 Gew-% Sn in (In-führendem) Sphalerit aus der Suttso-Lagerstätte, Japan.

- Ag: Der Vergleich von gefilterten mit ungefilterten Datensatz deutet auf ein recht hohes Substitutions-Limit von  $\sim 80\text{ppm}$  (Abbildung 34). Signifikantere Mengen an Ag im Sphaleritgitter wurden zwar von Radtke and Taylor (1969) dokumentiert, aber laut Cook et al. (2009) existiert Ag eher in mikro- bis nano-Einschlüsse von diskreten Ag-Phasen. Letzteres belegen die Anomalien in den Spektren (Abbil-

dung 14), die im Allgemeinen heterogene Verteilung von Ag innerhalb einzelner Datensätze mit hohen RSD zeigen (Abbildung 15b). Die positive Korrelation mit Pb weist auf eine gekoppelte Substitution  $\text{Ag}^+ + \text{Pb}^{3+}$  zu  $2 \text{Zn}^{2+}$  für Ag Konzentrationen  $< 80 \mu\text{g/g}$  hin. Höhere Konzentrationen (bis zu  $400 \mu\text{g/g}$ ) sind durch Galenit- und Sulphosalz-Einschlüsse kontrolliert.

- Sb: Eine hohe Korrelation mit Ag zeigt, dass Sb dominiert ist von den gleichen Einschlüssen. Sowohl Pb-führende als auch Cu-führende Sulphosalzeinschlüssen kontrollieren maßgeblich Sb. Die Grenze der festen Löslichkeit in metamorphem Sphalerit des Probensatzes ist etwa  $35 \mu\text{g/g}$  (Abbildung 32). Clark et al. (2004) zeigen 0.4–2400 ppm in Sphalerit von Red Dog, Alaska. Eine gekoppelte Substitution von  $\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$  zu  $2 \text{Zn}^{2+}$  erscheint möglich, angesichts der Korrelation beider Elemente.
- As: Im Datensatz zeigen sich variable As-Werte zwischen Nachweisgrenze und  $500 \mu\text{g/g}$ . Hier liegen vor allem Pb-Sulphosalz-Einschlüsse als As-Wirt vor, was durch die Korrelationen von As mit Pb, Ag, Sb, Ni, und Bi zweifellos zu erkennen ist. Clark (1970) bestimmte Konzentrationen von  $\sim 1.7$  Gew.-% As in Sphalerit aus Alacran, Chile, und schlug die Existenz von niedrig-temperierter  $\text{Zn}(\text{As},\text{S})$  Festlösung vor. Eine Abschätzung der maximalen Festlösungskonzentration ist nicht möglich, liegt aber wahrscheinlich bei unter  $1 \mu\text{g/g}$ .
- Ni: Im Datensatz zeigen sich sehr geringe Ni-Werte. Hier liegen vor allem Pb-Sulphosalz-Einschlüsse als Ni-Wirt vor, was die Korrelationen mit Pb, Ag, Sb, As, und Bi belegen. In VHMS-Lagerstätten zeigten Huston et al. (1995) Konzentrationen von bis zu 2000 ppm Ni in Sphalerit. Feste Lösung mit bis zu 3 Atom-% Ni sind möglich (Wu et al. 1989). Direkte Substitution von  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  ist anzunehmen, allerdings ist in den vorliegenden Proben ein Einbau ins Sphalerit-Gitter unerheblich gegenüber den Einschlüssen.
- Bi: Außer in 49-Sattlalpe und einigen Schneeberg-Proben, ist Bi im Sphalerit nicht vorhanden. Die Korrelationen mit Pb, Ag, Sb, As, Ni in diesen Proben deuten klar auf eine Kontrolle durch Pb-Sulphosalze. Cook et al. (2009) beschreibt Bi als ein in natürlichem Sphalerit nicht angereichertes Element und abnormale Anreicherungen von Bi seien auf Sulphosalz-Einschlüsse zurückzuführen. Die Festlösungsgrenze liegt wahrscheinlich unterhalb der Nachweisgrenze von  $0.1 \mu\text{g/g}$ .

## Zur Genese der Mineralisationen im Mineralsystemkontext

Die Erz-Charakteristika der beschriebenen Mineralisationen im ÖSK (wie z.B. Buntmetallassoziaton, Erz-Lithologien, HT-Metall-Anreicherungen) unterliegen kritischen Parametern. Aus dem Verständnis dieser Parameter lässt sich ein abstraktes und komplexes genetisches Modell eines Lagerstätten-Typ (hier SEDEX), ein sogenanntes Mineralsystemmodell, entwickeln. Unter einer Mineralsystemmodell (englisch: Mineral systems model) versteht man die integrative Erfassung aller geologischen Prozesse über alle Maßstäbe hinweg, die in Kombination verantwortlich sind eine Lagerstätte zu bilden und zu erhalten (Wyborn et al. 1994; Hagemann and Cassidy 2000; McCuaig et al. 2010). Für die verschiedenen Systeme (orthomagmatisch, hydrothermal oder supergen) variieren die kritischen Bestandteile naturgemäß. Ein hydrothermales Mineralsystem zum Beispiel setzt sich aus den folgenden Bestandteilen zusammen: (1) Energiequelle für die Fluidbewegung, (2) Herkunft der Fluide, Liganden und Metalle, (3) Bewegung der erzführenden Fluide, (4) Platznahme der Erzphasen, (5) Ausfluss der Fluide, (6) Modifikation des Erzkörpers durch Metamorphose, Alteration und (7) Erhaltung des Erzkörpers (Wyborn et al. 1994). Ursprünglich aus der angewandten Erdölforschung kommend, wurden solche Studien bereits für verschiedenste Systeme wie Orogenes Gold, Nickel in Grünsteingürteln, Paleoproterozoische gebänderte Eisenerze, und Seltene Erden in Alkaligesteinen angewandt (Wyborn et al. 1994; Hagemann and Cassidy 2000; McCuaig et al. 2010; Hoatson et al. 2011; Angerer et al. 2014). Die fundamentale Stärke einer solchen systematischen Herangehensweise, vor allem im Explorationskontext, ist die Möglichkeit durch die raum- bzw. zeitorientierte Definition der kritischen Elemente eine kartierbare Grundlage zu schaffen, mit der eine Prospektivitätsanalyse in vergleichbaren geologischen Umgebungen durchgeführt werden kann (McCuaig et al. 2010). Somit ist zu erwarten, dass mittels einer Mineralsystemanalyse die Erfolgsaussichten von Rohstofferkundungskampagnen steigen.

### Regionale Metall-Domänen und lokale Lithostratigraphien

Submarine sedimentär-exhalative Lagerstätten (SEDEX) werden prinzipiell drei Typen von tektonischen Milieus zugeordnet (Leach et al. 2005): (1) extensionale Back-Arc Zonen in intrakontinentalen Riftsystemen, (2) kontinentale Rifts mit entwickelter ozeanische Kruste, und (3) Riftzonen an passiven Kontinentalrändern. Zudem werden örtlich auch lakustrine Milieus in intrakontinentalen Riftzonen des Afar-Typs im Ostafrikanischen Riftsystem diskutiert (Pirajno 2008). Die Gesteinsfolgen im ÖSK setzten sich aus Paragneisen und bimodalen kalkalkalischen Suiten von tholeiitischen Basalt, Andesit, Dazit und Rhyodazit zusammen. Ebner (1998) postulierte darauf basierend einen aktiven Kontinentalrand oder Inselbogensystem als Milieu für die Ablagerungen und den Magmatismus. In einem solchen Milieu wären die Voraussetzungen für submarinen Hydrothermalismus und Ausbildung eines SEDEX Systems im ÖSK geschaffen. Die Buntmetalle in SEDEX Systemen stammen prinzipiell aus der liegenden Lithostratigraphie desselben Beckens und werden durch zirkulierende Fluide (erhitztes Meerwasser und basinal brines aus den Sedimenten) mobilisiert. Da die Fluide durch die ÖSK-Lithostratigraphie wandern, ist eine Metallherkunft aus der ÖSK-Lithostratigraphie durchaus naheliegend. Bekräftigt wird dieses Modell durch Pb-Isotopendaten von Galenit-, Pyrit- und Chalkopyrit-Proben der ÖSK Pb-Zn-Vererzungen, die recht homogenes Bild einer kontinentalkrustalen Metallherkunft zeigen (Niggli 1987; Weber 1997; Artioli et al. 2008). Das ÖSK ist zwar lithostratigraphisch als typischer Pb-Zn SEDEX-Raum anzusehen, allerdings ist der Cu Gehalt im weltweiten Vergleich recht hoch (Cu wird/wurde bei durchschnittlichen Gehalten zwischen 0.1 und 2 Gew.% nur in wenigen großen SEDEX Lagerstätten, z.B. Rammelsberg, Meggen, Broken Hill, Rosh Pina, Gamsberg, als Nebenprodukt gefördert (Pirajno 2008). Vor allem die nördliche Cu-Fe ( $\pm$ Zn) metallogenetische Domäne mit Chalkopyrit-Pyrit-Pyrrhotin $\pm$ Arsenopyrit $\pm$ Sphalerit-Paragenese (Vavtar 1988) ist bemerkenswert.

Zwei grundlegende kontrollierende Faktoren für die Entstehung einer systematischen Metallzonierung auf regionalem Maßstab sind zu diskutieren: (1) Proximalität zum vulkano-hydrothermale Herd und (2) Variationen der liegenden Lithostratigraphie mit denen zirkulierende Fluide interagierten. Die Proximalität zur hydrothermalen Quelle ist innerhalb größerer Lagerstätten die wichtigste Voraussetzung für einen gegebene Metall-Zonierung. Cu-Fe kommen in höher temperierten proximalen Zonen und Pb-Zn ( $\pm$ Ag) in geringer temperierten distalen Zonen vor. Andererseits ist ein direkter Zusammenhang zwischen Cu (+Fe) bzw. Pb (+Zn) Dominanz mit der umgebenden Lithostratigraphie in verschiedensten marinen hydrothermalen Lagerstättentypen erwiesen: In VHMS Systemen sind Cu+Fe ( $\pm$ Zn) Mineralisationen an primitive Magmen, z.B. Basalte, gebunden (z.B. Zypern Typ oder Besshi Typ mit hohem siliziklastischem Anteil), während Pb+Zn Reichtum typischerweise dann gegeben ist, wenn bimodal-felsischer Magmatismus vorherrscht (z.B. Kuroku Typ) oder moderat-maturierte siliziklastische Sedimente vererzt sind (z.B. Bathurst Typ). Als kontrollierende Faktoren erster Ordnung sind die Kontraste im geochemischen Verhalten der Metalle, vor allem der höheren Kompatibilität von Cu und Fe in mafischen Gesteinen und Pb, Zn und Ag in

felsischen Gesteinen, als Grund anzusehen.

In charakteristisch Pb-Zn-reichen und Cu-armen SEDEX-Lagerstätten, die prinzipiell distale Ablagerungsmilieu zu (basaltischen) Vulkanismus repräsentieren, ist eine Kombination aus beiden diskutierten kontrollierenden Faktoren gegeben. Während im proximalen Raum mit Vulkanismus-geprägter Stratigraphie der heiße *Black Smoker*-Hydrothermalismus zu bevorzugter Cu-Fe-Mineralisation des VHMS-Typs führt, dominieren im distalen Milieu klastische Gesteine und weniger heiße Hydrothermen, was zu Zn-Pb-dominierter SEDEX-Mineralisation führt. Das Hauptelement Fe lagert sich tendenziell im proximalen Bereich ab, ist aber als Durchläufer-Metall in allen Zonen vorhanden. Der Südliche ÖSK-Teil ist also als Cu-führender Pb-Zn SEDEX-Raum anzusehen. Schneeberg und Tösens zeigen Orthogneise in der Lithostratigraphie, was eine genetische Assoziation mit saurem Magmatismus wahrscheinlich macht (Vavtar 1988). Fragwürdig ist der Ursprung des Cu. Der allgemeine Cu Gehalt in Gneisen um den Schneeberger Erzhorizont ist mit 10-100 ppm recht hoch, teilweise absolut vergleichbar mit angereicherten Pb-Zn Erzen. Dies steht im Kontrast zu Zn und Pb, die in Erzen gegenüber Gneisen bis zu 10 bis 1000-fach angereichert sind. Somit ist anzunehmen, dass die örtlich Cu-angereicherten Vorkommen in Schneeberg allesamt Mobilisate sind, und nicht unbedingt im direkten Zusammenhang mit der Zn-Pb-Quelle des SEDEX-Fluids stehen. Möglich erscheint die Interaktion eines mineralisierenden Fluid mit lokalen Cu-führenden Gesteinspaketen wie Tone und Basalte im stratigraphisch Liegenden. In diesem Zusammenhang sind auch die Cu-reichen Erze in Tösens und Nauders zu sehen, die ausschließlich als Gang- und Brekzientyp vorliegen. Der Lagerstättenriss von Tösens (Weber 1997) zeigt ein Diabaslager parallel zum Erzlager. Dieser ist durchaus als lokale Quelle des Kupfers in den Gangerzen anzusehen. Somit wäre der Prozess der Cu-Anreicherung in den genetischen Stufen 2 und 3 der paragenetischen Sequenz (Abbildung 3) einzuordnen, allerdings nicht als primärer Prozess.

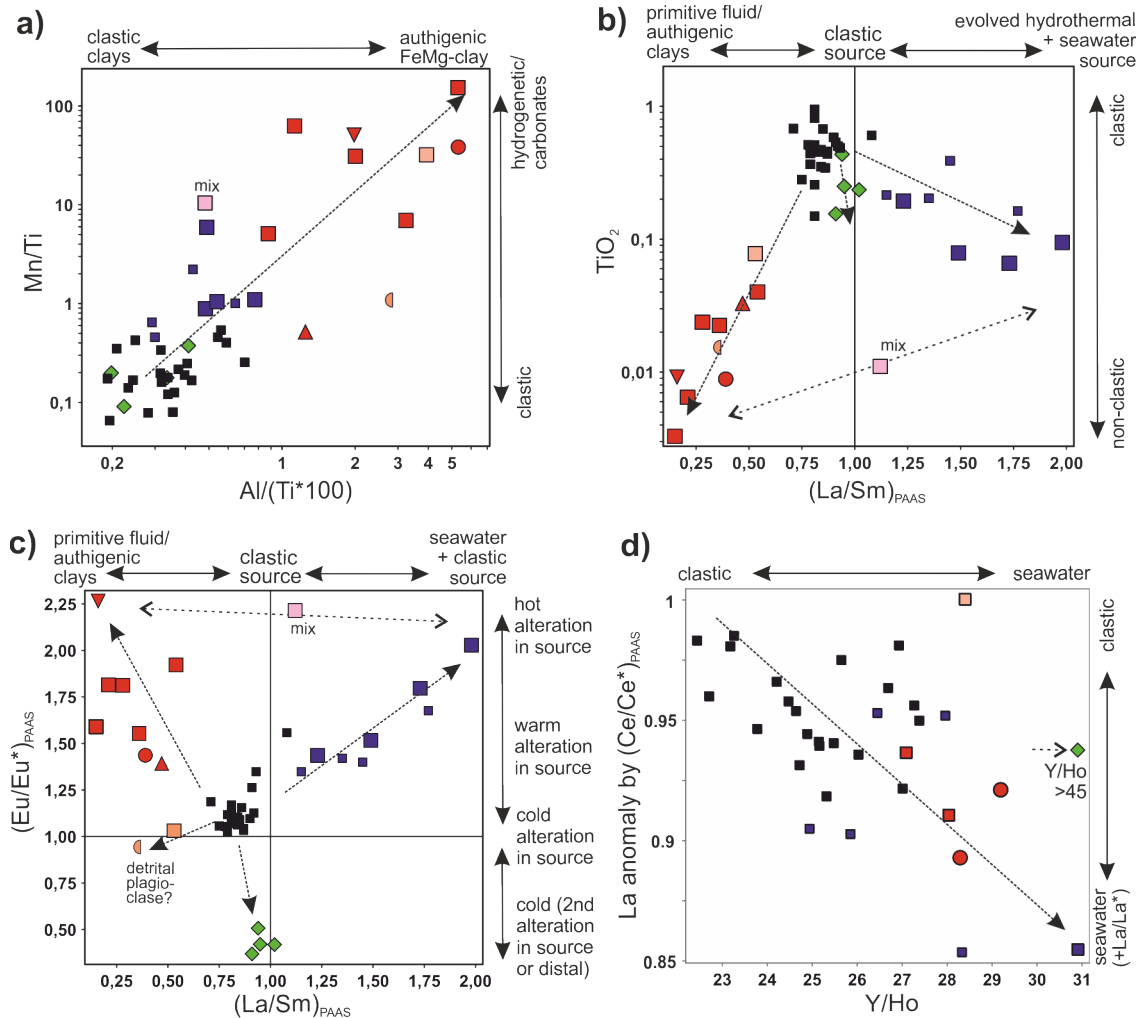
Die Besonderheit der nördlichen Cu-Fe Domäne ist der geringe Zn Gehalt und das nahezu Fehlen von Pb als Erzbestandteil, beides völlig untypisch für SEDEX, aber durchaus typisch für Kupferschiefer und VHMS-Systeme. Die regionalgeologische Karte des ÖSK zeigt ein erhöhtes Vorkommen von Amphibolit-Zügen im zentralen nördlichen Teil (Abbildung 1). Vavtar (1988) kartierte Amphibolit-Vorkommen bei mehreren Cu-Fe Vorkommen und postulierte für die Cu-Fe dominierten Reviere einen Zusammenhang mit regional vertretenem tholeiitischem Basaltvulkanismus. Amphibolite kommen zwar in den Revieren des Nordteils durchaus gehäuft vor, aber nicht immer als Nebengestein und nur in Ausnahmefällen gar als Wirtsgestein (70-Krummer See, 101-Glückgrat: Tabelle 2). Umgebungsgesteine sind hier durchaus siliziklastisch geprägt. Da die Cu-Fe Mineralisationen geringmächtig sind und im Maßstab der Vorkommen niedriggradig, ist ein Mineralisations-Milieu im Zusammenhang mit heiß-hydrothermalen Vent-Systemen zwar möglich, aber eher unwahrscheinlich. In diesem Fall wäre die Beschreibung als initiales (kleinräumiges) VMS-System des Besshi-Typs mit mafisch-vulkanischer bis siliziklastischer lithostratigraphischer Assoziation naheliegend (Franklin et al. 2005). Als Alternative ist die sekundäre Cu-Mobilisation aus den umgebenden (zumeist mafischen) Gesteinspaketen einzustufen, ähnlich der lokalen Cu-Vererzungs-Phänomene in den südlichen Pb-Zn Vorkommen. Als mögliches Indiz für eine ähnliche Genese dienen die Sulphid-Texturen (Abbildung 11), die cpy in den Cu-Fe Schiefer-Erzen stets als späte Ausscheidung zeigt.

### **Variationen der lokalen Lithostratigraphien**

Die Variabilität der Lithostratigraphien in den einzelnen Vorkommen ist recht überschaubar, allerdings wurden diese nicht im Detail studiert/kartiert. Informationen stammen aus Vavtar (1988). Es herrschen stets Paragneise und mylonitisierte/phyllonitisierte Schiefer vor (Tabelle 2), vereinzelt sind Amphibolite und/oder Kalzit-Karbonate in der Umgebung beschrieben, und solche Vorkommen korrelieren signifikant mit Cu-Fe-reichen Erzen, sowohl in der nördlichen Cu-Fe Domäne, als auch lokal in Nauders (40-Mutzköpfe), Tösens (54-15-UbG, 52-Rauher Kopf, 53-Serneskopf). Diese Nähe von Cu-Fe-dominierten Erzen zu Amphiboliten und/oder Karbonaten, bei gleichzeitiger Lage in Paragneisen, zeugt von der oben beschriebenen regionalen, aber auch von einer lokalen lithostratigraphischen Kontrolle der Vererzungsparagenesen.

### **Herkunftsmix und Proximalität**

Für die Erkenntnisse zur Erzgenese ist die Frage nach dem Mineralisationsmechanismus grundlegend. In metamorphisierten Erzen ist diese Frage anhand der Texturen nicht gänzlich zu beantworten. Die Gesamtgesteins-Trends helfen hier weiter. Die  $\text{SiO}_2$  gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  Trends von Gneis und allen beprobten Erzen (Abbildung 23) stehen im Kontrast zu einander. Dies zeugt davon, dass unterschiedliche Lithologien vorliegen und eine epigenetische Vererzung von Gneisen generell auszuschließen ist. Eine synsedimentäre Ablagerung von Sulphiden einhergehend mit variablem klastischem Eintrag ist der wahrscheinliche Mineralisations-Prozess. Dies zeigt, dass alle (beprobten) Erze des ÖSK vergleichbare Mineralisationsprozesse unterlagen.



**Chemical source signatures**

↑ vent proximity	<b>proximal high T source</b> (low detritus, low seawater)	■ 133-Schneeberg (high grade) ▼/▲ 54-15-Tösens ObG / 54-16 UbG ● 42-Knappenkar
	(clastic plagioclase influenced?)	■ 133-Schneeberg (high grade) ● 49-Sattelalpe
	<b>intermediate high T source</b> (high detritus, high seawater)	■ / ■ 133-Schneeberg (high / low grade)
	<b>distal (late stage?) low T source</b> (high detritus, high seawater)	◆ 37-Knappental
	<b>wallrocks</b>	■ 133-Schneeberg gneisses

Abbildung 35: Binäre Darstellungen von Geochemiedaten mit farbkodierten Erztypen. (a) Al/(Ti\*100) gegen Mn/Ti als Proxy für das Vorkommen von authigenen Al-Ton- und hydrogenetischen oder hydrothermalen Mn-Phasen im Erz; (b) PAAS normalisierte La/Sm gegenüber TiO<sub>2</sub> als Proxy für das Verhältnis von detritischem gegenüber authigenem Eintrag; (c): PAAS-normalisiertes La/Sm gegenüber Eu-Anomalie als Proxy für die Signatur von primitivem Fluid bzw. authigenem Ton und den Fluidtemperaturbereich (>250 oder <250 ° C) während der Alteration der kristallinen Metall-Quelle; (d) Y/Ho gegen PAAS-normalisiertes Ce/Ce\* (als Proxy für La-Anomalie) zur Unterscheidung zwischen Meerwassersignatur von detritischem Eintrag.

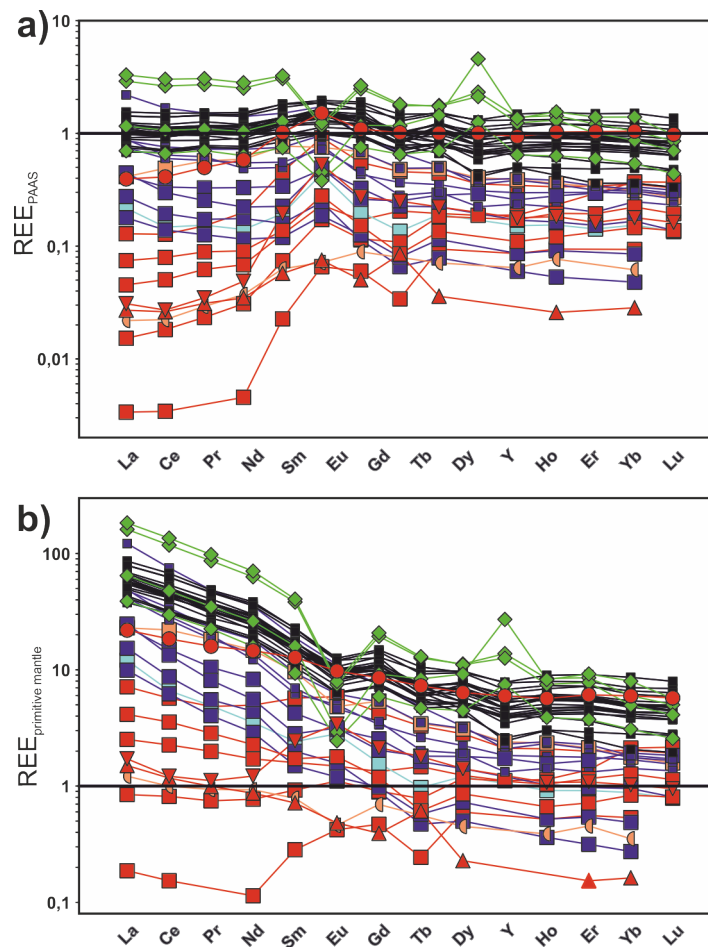


Abbildung 36: REE Multielement Diagram. (a) PAAS-normalisiert, (b) Mantel-normalisiert.

Die variablen Komponenten der Erze können anhand der Gesamtgesteinschemie untersucht werden. Hierfür wurden basierend auf Ti, Al, Mn, und den REE Fraktionierungen eine Gruppierung der Materialherkunftstypen ausgearbeitet, die in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt ist. Die Haupt-Herkunftstypen sind (a) der „proximal high T source“, (b) der „intermedium high source“, (c) und der „distal low-T source“.

Der „proximal high T source“ wird vor allem, aber nicht ausschließlich, von der Schneeberger Erzen des Amphibol-Karbonat-reichen Filone Fazies-Typs und den Tösens Erz-Remobilisate repräsentiert. Hier sind die Al/Ti Verhältnisse (Abbildung 35a) höher als in den Gneisen und den anderen Erzen. Dieses Verhältnis dient als Proxy für die Dominanz von authigenen Smektiten gegenüber kontinentalem Detritus. Indiz für die Ablagerung von authigenen Tonmineralen ist die einhergehende Abreicherung von LREE (Setti et al. 2004) minor, trace elements and REE, die durch die Korrelation von Ti und La/Sm (niedrige Ti zeigen stärkste LREE Abreicherung) belegt (Abbildung 35b). Mit den erhöhten Smektit-Formationen geht ein erhöhter Mn-Gehalt im Erz einher. Dieses Mn ist in Karbonaten und Silikaten partitioniert und könnte sowohl hydrogenetischer als auch hydrothermalen Natur sein. Der Einfluss von heißen hydrothermalen Fluiden ist anhand der positiven Eu-anomalie belegt (Abbildung 35c). Die stets anomale Eu-Signatur belegt eine hydrothermale Alteration von Ca-Phasen (z.B. Plagioklas in alterierten Mantel-Derivaten) unter reduzierenden und hoch-temperierten (>250°C) Bedingungen (Graf 1977; Lottermoser 1992). Positive Anomalien in hydrothermalen Fluiden entstehen als Folge der bevorzugten Mobilisierung von  $\text{Eu}^{2+}$  bei der Ca-Plagioklas Alteration und bleiben bis zur Erzablagerung erhalten. Mit einer Normalisierung durch primitive Mantelsignatur (McLennan 1989) zeigt sich, dass der „proximal high T source“ Typ Tendenzen hin zur Mantel-Fraktionierung mit typischer LREE-Abreicherung aufweisen (Abbildung 36b). Diese hydrothermale Signatur ist durch die Alteration von Mantel-Derivaten (z.B. MORB Basalten) entstanden. Die eben beschriebene Smektit-Signatur (Al/Ti) ist damit kompatibel, da diese Mg-Mn-reiche Tone ein typischer Begleiter von submarin verwitterten Basalten sind (Setti et al. 2004) minor, trace elements and REE. Die Signaturen einer hohen Alterations-Temperatur bei geringem Einfluss von Klastika und Meerwasser sind charakteristisch

für den chemischen Materialherkunftstyp „proximal high T source“.

Im Kontrast dazu zeigt der Schneeberger Materialherkunftstyp „intermediate high T source“ höhere Ti und niedrigere Al Gehalte (ähnlich dem Detritus der Gneise), eine nur mäßige Smektit-signatur und Mn-Reichtum, eine spezifische LREE-Anreicherung, und tendentiell La-Anomalien (Abbildung 36a). Letztere deuten auf erhöhten Meerwassereinfluss hin. Dieser Erztyp beinhaltet also verstärkt Komponenten aus klastischem Materialeintrag und Einfluss eines Gemisch aus hydrothermale Fluid mit Meerwasser. Der Zusammenhang zwischen diesem Typ und Nebengesteins-Gneisen ist unverkennbar in den linearen Trends. Im Vergleich zum „proximal high T source“ repräsentiert der „intermediär high T source“ Typ eine Zone weiter weg vom Exhalationszentrum.

Die bemerkenswerten negativen Eu Anomalien in den Erzen von 37-Knappental („distal low-T source“) zeugen von Eu-abgereicherten Phasen, wahrscheinlich die hydrothermalen Fluoride. Die Anomalie ist zweierlei zu erklären: (1) Die Signatur wurde zwar durch eine tief-temperierte (<250°C) Fluid-Alteration im Quellgestein erhalten, die Eu-Abreicherung zeugt aber von einem Gesteinskörper deren Ca-Phasen (Plagioklas) vor der Alteration bereits Eu-abgereichert waren. Eine solche zweite, tief-temperierte, Alteration, die einer ersten, hoch-temperierten, folgt belegt eine progressive Hydrothermal-Aktivität im SEDEX System der Pb-Zn Domäne. (2) Alternativ waren zwar Eu-angereicherte Phasen im hydrothermalen Fluid vorhanden (so wie in den anderen Vorkommen), diese wurden aber im Erz bei 37-Knappental nicht abgelagert, sondern schon in proximalen Zonen, wo die positive Eu-Anomalien deutlich ist (z.B Tösens oder 42-Knappenkar). Dies bedeutet die Möglichkeit einer Fraktionierung der REE von proximal zu distal. In beiden Fällen ist Nauders 37-Knappental eine distale Fazies bzw. späte Vererzung im Vergleich zu den Erzen mit „proximal high T source“ und „intermediär high T source“ Signaturen (Schneeberg, Tösens, 42-Knappenkar und 49-Sattelalpe). Auch die extrem positiven Y/Ho Anomalien im 37-Knappental Erz (Abbildung 35d) deuten auf ein stark Meerwasser-verdünntes hydrothermales Fluid hin, somit auf ein distale Zone.

Die Nähe zum Exhalationsherd wird in vielen SEDEX Lagerstätten als einer der grundlegend wichtigen Faktoren erachtet, der den Chemismus und die Mineralogie der Erze beeinflusst (Leach et al. 2005). Metallverhältnisse wurden als indikative Proxies für die Distanz zur Fluid-, Stoff-, und Hitzequelle des Exhalationsherds postuliert (Abbildung 37). Die verschiedenen Proxies zeigen ein heterogenes Bild ohne klare Signaturen der Proximalität zum Exhalationsherd. Die Verhältnisse zwischen Zn, Pb, Cu, Fe sind offensichtlich von anderen Faktoren beeinflusst wie z.B. die variablen Lithostratigraphien und die hydrothermalen und metamorphen Überprägung der einzelnen Vorkommen. Es zeigt sich demnach, dass sich auf regionalem Maßstab nur anhand von REE, Ti, Mn, Al recht klare Trends bzgl der Proximalität herleiten lassen.

Im Poschhausstollen lässt sich jedoch auf lokalem Maßstab das Bild einer progressiven Nähe zu einem Ventsystem herleiten (siehe MSc Volgger & Gasteiger). Hier zeigt sich in der Gesamtgesteinschemie ein Trend, abgebildet durch Pb/Ag, der auf eine Annäherung zum Ventkomplex nach Westen hin andeutet

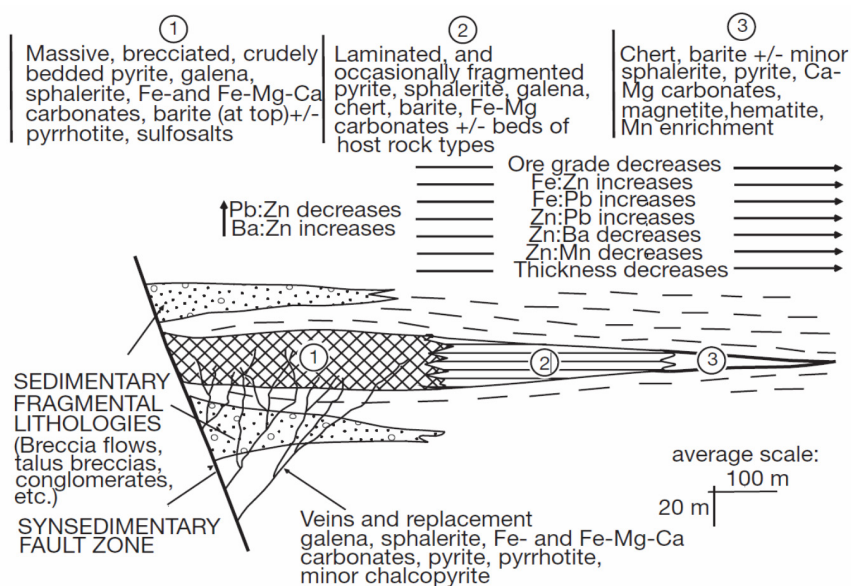


Abbildung 37: Querschnitt durch eine idealisierte SEDEX Lagerstätte mit geochemisch-mineralogischen Zonen und Trends (Leach et al. 2005).

(Abbildung 38). Dies geochemische Indikation stützt die Kartierergebnisse von Pagel (1975), die eine Abnahme von Cu und Pb in östlichen Teil des Poschhausstollen zeigen.

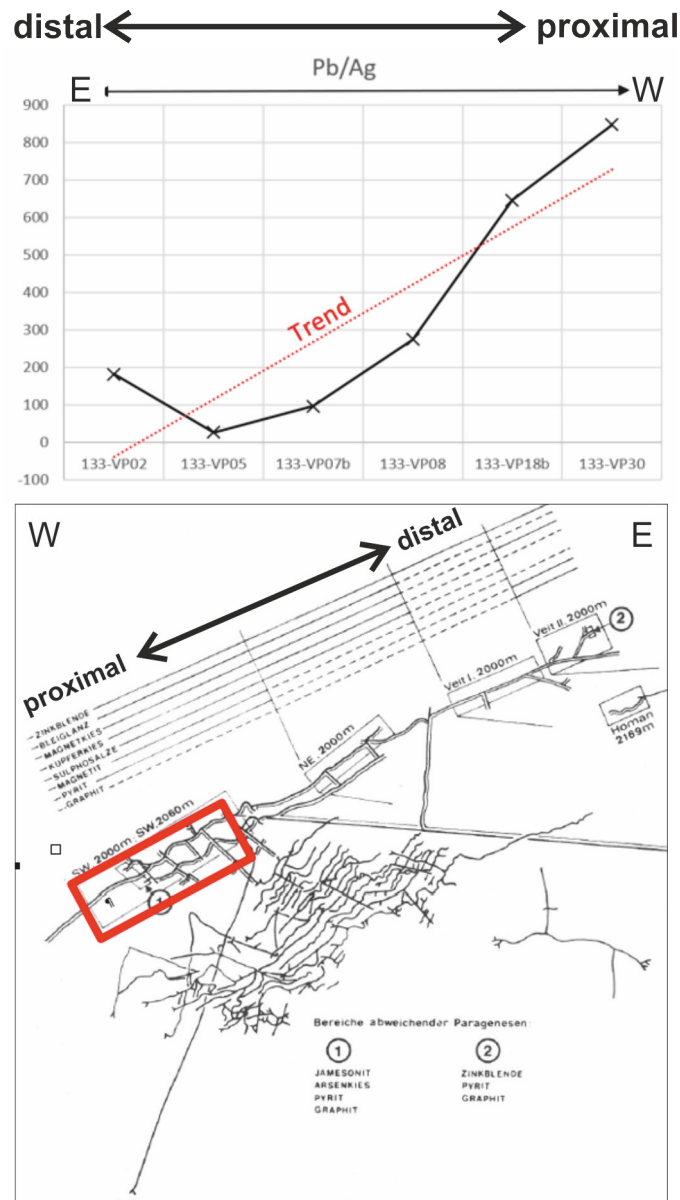


Abbildung 38: Eindeutige Variationen des Pb/Ag Verhältnisses im Schneeberger Poschhausstollen, die eine Annäherung zum Vent-Komplex nach Western hin anzeigen (MSc Volgger & Gasteiger, 2019). Diese Daten sind kompatibel zu der kartierten Variationen der Sulphid-Paragenese (Pagel 1975).

### Karbonate und Fluorite mit Indikation für Fluid-/Stoff-Herkunft

Dier Isotopen-Fraktionierung innerhalb der Erz-Karbonate zeigt ein recht komplexes Bild, einerseits mit einer signifikanten Phasenabhängigkeit von  $d^{13}C$  und  $d^{18}O$ , mit leichteren Isotopen in Calciten, andererseits mit einer (etwas diffusen) Revier-bezogenen Abhängigkeit von  $^{87}Sr/^{86}Sr$ , mit im Mittel radiogeneren Werten in Nauders, vor allem in 37-Knappental und 45-Tscheyjoch (Abbildung 27 und Abbildung 28).

Radiogenes  $^{87}Sr$  entsteht durch den  $\beta$ -Zerfall von  $^{87}Rb$  mit einer Halbwertszeit von  $4.81 \times 10^{10}$  a. Der relative Anteil zu dem aus  $^{86}Rb$  sehr viel schneller entstehenden  $^{86}Sr$  gibt entweder das Alter des Karbonats, die Menge an Rb im Reservoir, oder bei marinen Karbonaten die zeitlich variierende marine Sr Signatur an (welche wiederum eine Funktion der beiden erst genannten Prozessen ist). Der Vergleich der Sr-Isotopie der ÖSK Marmore mit der phanerozoischen und neoproterozoischen marinen Sr-Kurven (McArthur et al.



2012) deutet am ehesten auf ein Alter der Sedimente im Ediakarium oder Cryogenium hin, da nur in diesen Epochen die Variation der Sr-Isotopie kompatibel ist mit dem recht geringem Mittelwert (0.7076) der Marmore. Damit wäre ein Indiz für das bislang nicht geklärte Alter der ÖSK Stratigraphie gegeben. Diese Interpretation beruht allerdings auf der Annahme, dass die Sr-Isotopie unbeeinflusst von der Metamorphose bleibt. Die klar höheren  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Verhältnissen in den Erz-assoziierten Karbonaten zeigen, dass die Karbonate nicht (ausschließlich) marinen Ursprungs sind, sondern dass ein Teil des Sr in den hydrothermalen Ca-Karbonaten vom Rb-Zerfall in einem krustalen Reservoirs stammt.

Die leichten  $\text{d}^{13}\text{C}$  und  $\text{d}^{18}\text{O}$  Werte, die so ähnlich auch in anderen Pb-Zn(-Ag) Vererzungstypen beobachtet wurden, sind auf Gesteins-Wasser-Wechselwirkung zurückzuführen: Karbonat-Isotopendaten aus Verdrängungsmineralisationen (Skarnen und MVT *sensu lato*), zeigen ähnliche Versatz-Vektoren zu leichteren C und O, ausgehend von assoziierten stratigraphischen Karbonaten (Large et al. 2001). Allerdings zeigen Daten von australischen SEDEX Lagerstätten einen Versatz zu schwereren  $\text{d}^{18}\text{O}$  Werten (Large et al. 2001). Diese kontrastreiche  $\text{d}^{18}\text{O}$  Fraktionierung wurde von Large et al. (2001) als Indiz für synsedimentär-exhalative "brine pools" gegen epigenetisch verdrängende Mineralisation gewertet. Wenn man von einer Änderung einer primär marinen Fluidsignatur (ähnlich der ÖSK-Marmore) durch die Mischung mit einem sekundären Fluid mit leichten  $\text{d}^{13}\text{C}$  und  $\text{d}^{18}\text{O}$  ausgeht, würde sich im Falle der Karbonat-assoziierten ÖSK-Vererzungen eine Verdrängungsmineralisation anbieten.

Basierend auf den Erz-Texturen sind die Kalzite von Nauders als primäre und die Dolomite als sekundäre Mineralisation zu deuten. Die erkennbare Fraktionierung zu schwereren Werten in Dolomiten in Tösens gegenüber Kalziten in Nauders können, analog zu Modellierungsergebnissen von Large et al. (2001), durch schwerere sekundäre Fluid-Isotopie (Meerwasser, oder hydrothermale bzw. metamorphe Fluide) und/oder Remobilisierung durch Fluide mit niedrigeren Temperaturen.

Der hohe Anteil an radiogenem  $^{87}\text{Sr}$  korrespondiert mit negativen  $\text{d}^{13}\text{C}$ . Signifikant negativ von mariner Signatur abweichende  $\text{d}^{13}\text{C}$  Werte können durch die Remobilisierung von organischem Kohlenstoff generiert werden. Die Kombination aus radiogenem Sr und organischem C deuten auf den Einfluss von Lithologien wie Schwarzschiefer hin. In dem Fall wäre ein euxinisches Ablagerungsmilieu vorhanden, was in einer sedimentär-exhalativen Sulphid-Mineralisation zu erwarten ist. Die extremen Werte in Nauders deuten auf die ausgeprägteste Signatur eines euxinischen Schwarzschiefer-Milieus zeigt. Graphit als metamorphes Produkt von organischem C ist in allen ÖSK-Vorkommen akzessorisch zu finden und Graphit-schieferlinsen sind in den lokalen Stratigraphien vorhanden (Vavtar 1988; Mair et al. 2007).

Fluorite in marin-sedimentärem Milieu werden als biogene oder vulkanogen-fumarolische Erzeugnisse diskutiert (Möller et al. 1980). Zu einer biogenen Genese des Fluorits in 37-Knappental und 49-Sattalpe passen die jeweils tiefsten  $\text{d}^{13}\text{C}$  des Probensatzes. Generell erhöhte Graphitgehalte im Erzträgergestein weisen auf sedimentär-biogene Prozesse im Rahmen der regionalen Metallogene hin. Eine vulkanogen-fumarolische Genese würde auf eine proximale Zone zum Vent-Komplex deuten, was allerdings für Nauders gemäß der Geochemie (siehe oben) eher unwahrscheinlich ist.

### Lithochemische Zonierung (primär versus sekundär)

Im Schneeberger Poschhausstollen zeigt die Gesamtgesteinsgeochemie z.T. deutliche Abhängigkeiten ihrer Konzentrationen zum lithostratigraphischen Abstand zur Hauptvererzung (Abbildung 25, Tabelle 7).

Da die Gneise klastisch-sedimentäre Edukte haben, ist das verminderte  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  Verhältnis zum Erzhorizont hin auf einen Anstieg von Na-Ca-Smektit (Montmorillonit) zu Illit zurückzuführen. Eine dazu passende erhöhte Smektit-Ablagerung in den Erzen wurde oben bereits diskutiert. Die  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{FeO}_t$  Abreicherung ist nicht mit dem Glimmeranteil gekoppelt und zeigt wohlmöglich einen mineralogischen Trend an, der mit einem möglichen primären Anteil von Na-Fe-Smektiten (Nontronit) im Sediment zusammenhängt. Nontronit ist nun metamorph umgewandelt zu Albit und Fe-reichen Phasen wie Biotit, Pyrit/Pyrrhotin, oder Magnetit. Alternativ ist eine epigenetisch-hydrothermale Alteration denkbar, die sowohl Albit und die Fe-Phasen angegriffen hat.

Die kombinierte und komplexe Abreicherung (zumindest in proximaler Zone) von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}_t$ , Zn, Pb, und gleichzeitige Anreicherung Cd, W, U, Th, Eu (tw. auch LREE) deuten entweder auf einen Alterationstrend im Sedimentgestein oder auf einen Trend im syn-sedimentären Ablagerungsmilieu hin. Gesteins-Alteration unterhalb von „Vent“-proximalen SEDEX Systemen (Abbildung 39a) ist häufig beobachtet worden (Goodfellow et al. 2007). Beispiele von „Vent“-proximalen SEDEX Systemen sind Sullivan, B.C. Kanada, oder Rammelsberg, Deutschland.

Gesteins-Alteration unter „Vent“ distalen SEDEX Erzlagern (Abbildung 39b) sind selten dokumentiert und prinzipiell unwahrscheinlich. Dies liegt an der Trübestrom-artigen Verteilung von Sulphiden in das

Becken hinein, somit ohne direkten Zusammenhang zur Vent-Exhalation. Beispiele für große distale SEDEX Systeme sind Howards Pass, Kanada und HYL, Australien (Goodfellow et al. 2007). Sangster (2002) zeigt modellartig einen Diffusions-Mechanismus in liegenden unkonsolidierten Sedimenten von distalen SEDEX, der zu Alterationserscheinung unterhalb von distalen SEDEX führen kann. Es muss davon ausgegangen werden, dass Alterationen im Liegenden der SEDEX Lagerstätten sich grundlegend von Signaturen im überliegenden Sediment unterscheiden. Das vorliegende Schneeberger Beispiel der symmetrischen Trends von Cd, W, U, Th und Eu ist mit Vent-proximalen Systemen bzw. Sediment-diffusiven Alterationen nicht kompatibel.

Der alternative Prozess, die solche Signaturen im Nebengestein hervorrufen könnte, ist ein hydrothermal geprägtes sedimentäres Ablagerungsmilieu. Hydrothermal geprägte Sedimente im Liegenden und Hangenden von Erzhorizonten wurden in mehreren SEDEX Lagerstätten beobachtet (Goodfellow et al. 2007). Ein gut dokumentiertes Beispiel ist die Sullivan Lagerstätte, die hydrothermale Albit-Chlorit-Paragenese in hangenden Turbiditen aufweist (Hamilton 1982; Turner et al. 2000). Hydrothermale Erscheinungen nach der Vererzung sind Indiz für lang anhaltende hydrothermale Aktivität im Becken. Das gleiche gilt naturgemäß auch für hydrothermale pre-Erz Aktivität. Die symmetrischen Trends von Cd, W, U, Th und Eu sind mit diesem Szenario kompatibel. Demnach würde der kontinuierliche Anstieg von Cd, W, U, Th und Eu im Liegenden und Hangenden zum Erz hin auf einen Anstieg der hydrothermalen Aktivität hindeuten, der dann in der Exhalation des Haupterzlagers kulminiert.

Problematisch sind die komplexen Trends der Haupterzmetalle Fe, Zn, Pb, Cu sowie Th, U, die im proximalen Bereich konträr zu den Trends von Cd, W, U, Th und Eu verlaufen. In einem Vent-distalen Szenario bietet sich die Vermutung eines frühen und eines späten Erzkörpers an, die kurz vorher und kurz nachher zum Haupterz abgelagert wurden, hier jedoch nicht aufgeschlossen sind. In diesen Erzhorizonten würden sich die Erzmetalle nahezu komplett ablagern und somit von den exhalativen Hydrothermalmen entzogen. Die

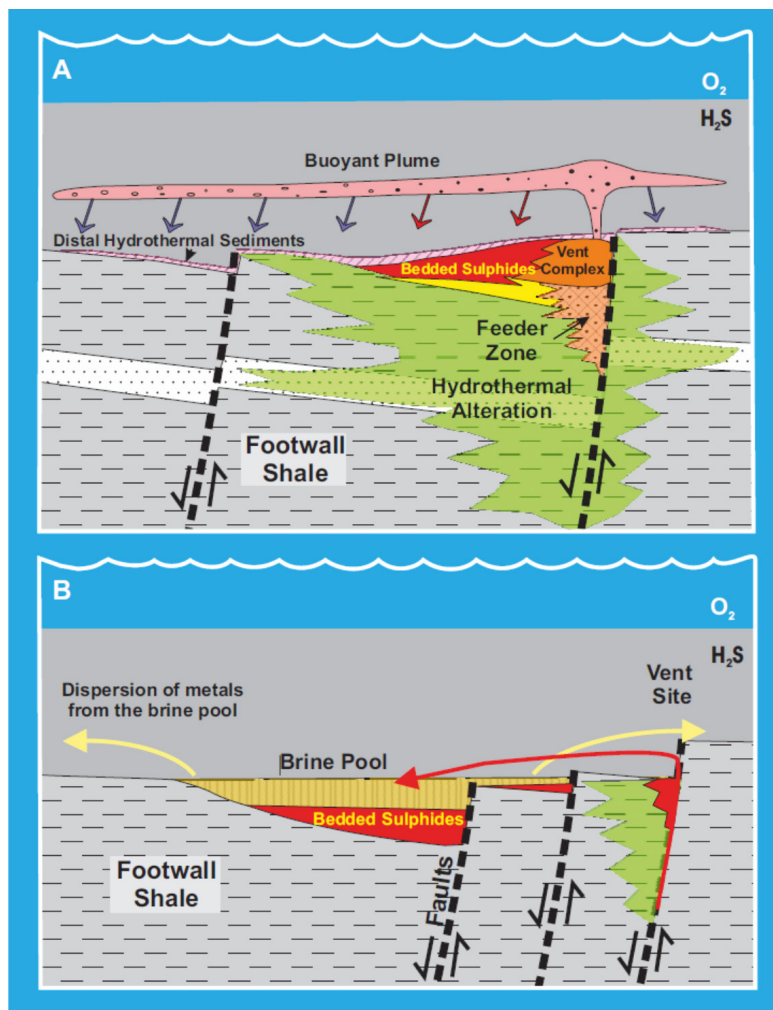


Abbildung 39: Models of Vent-proximal and Vent-distal SEDEX Systems (Goodfellow et al. 2007).

Erkundungsbohrungen in dieser Zone der Lagerstätte und die Kartierung von Volgger und Gasteiger (siehe Anhang) hat eine Vielzahl von Erzlinsen zumindest im NW des Haupterzlagers hervorgebracht, die allesamt Indikator für lang anhaltende Exhalationsvorhänge mit mehreren Erz-Kulmination sind. Die hydrothermalen Elemente Cd, W, U, Th und Eu indessen verbleiben weitestgehend im oxidierten Meerwasser außerhalb des euxinischen Sulphidablagerungs-Milieus gelöst, und wären nur teilweise in den Erzen partitioniert.

Es zeigt sich also insgesamt das Bild einer heterogenen Mobilität der Metalle: Haupterzmetalle Fe, Zn, Pb, Cu sowie Th und U erscheinen recht mobil (was nicht zuletzt an den Remobilisat-Vererzungen zu erkennen ist), während primäre hydrothermale Signaturen von Cd, W, und mancher REE auch während amphibolitfazieller Peak-Metamorphose erhalten bleiben.

Bemerkenswert sind die variierenden In/Co und Zn/Cd Verhältnisse zwischen Gneisen und Erzen in Schneeberg. So zeigt sich in den Erzen ein Anstieg von In gegenüber Co (Abbildung 22), und von Cd gegenüber Zn. Dies ist z.T mit einer variierenden Cd-Substitution in Sphalerit einhergehend (siehe MSc A. Volgger). Es läßt sich also feststellen, dass Cd ein sensibles Metall in Sphalerite ist, welches die Nähe zum Haupterz, also höhere Temperatur und Salinität, anzeigt. Das gleiche gilt für In.

Es wurde bereits von anderen Pb-Zn-Lagerstätten berichtet (Qian 1987), dass das Cd/Zn-Verhältnis effizient zwischen verschiedenen genetischen Lagerstätten unterscheiden kann, bzw. Änderungen in der Erz-Flüssigkeits-Interaktion in einer bestimmten Erzlagerstätte aufzeigt (Gottesmann and Kampe 2007).

### **Erz-Mobilisation in der Tektonometamorphen Entwicklung**

Alle Erze sind im Verlauf ihrer tektonometamorphen Entwicklung mindestens einmal der höheren Grünschieferfazies ausgesetzt worden. Es wurde keine Sulphidparagenese beobachtet, die nicht eine metamorphe Überprägung erfahren haben, allerdings sind die Erze des Gang- und Brekzien Typs (Nauders, Tösens) sowie die Filone Fazies (Schneeberg) Zeugen von metamorph-metasomatischen Remobilisierung. Die Verwachsungen von Sulphiden und radialstrahligen Amphibolen (siehe MSc-Arbeit P. Gasteiger) in der Schneeberger Filone Fazies, sowie die integren Karbonat-Gangmorphologien und erhaltenen Brekzientexturen in Tösens und Nauders sind Belege für die geringe Gefügeüberprägung nach Bildung dieser Erzfazies. Es kann hier spekuliert werden, ob die Filone Fazies in Schneeberg und die Remobilisaterze in Tösens und Nauders ein und dieselbe Vererzungsphase representieren, nur unter variablen Bedingungen (Umgebungsmetamorphose, Deformation, Fluide) und folgend variablen Paragenesen.

### ***Kupfer-/Eisen-Krankheit: Beleg von Cu-Alteration und retrograder Metamorphose***

In den vorliegenden Proben kommen im Maßstab der Erzvorkommen feine Pyrrhotin-Einschlüsse zu meist homogen vor. Einige wenige Proben weisen keine Einschlüsse auf (Tabelle 13). In einer Studie von Mizuta and Scott (1997) konnte eine systematische Abreicherung des Eisengehalts im Sphalerit in Richtung von Pyrrhotin-Einschlüsse festgestellt werden. Sie führen folgende Ursachen zur Entstehung der Pyrrhotin-Entmischungen und der Fe-Profile in deren Umgebung an: Zur starken Abnahme im Fe-Gehalt kommt es durch eine kontinuierliche Entmischung im Sphalerit während des Wachstums des Pyrrhotins. Somit ist die Entstehung jener „Eisen-Krankheit“ in den vorliegenden Proben auf rege Entmischung der eisenreichen Sphalerite zurückzuführen.

In den vorliegenden Proben kommen auf Proben-Maßstab feine Chalkopyrit-Einschlüsse typischerweise heterogen vor. Es kann durchaus von einer Kupferkrankheit gesprochen werden. Die Kupfer-Krankheit in natürlichem Sphalerit ist ein Phänomen dem bereits weitreichende Beachtung zugekommen ist (Barton Jr and Bethke 1987; Sugaki et al. 1987; Kojima 1990; Bortnikov et al. 1991; Bente and Doering 1993; Mizuta and Scott 1997; Nagase and Kojima 1997). Kennzeichnend für die verschiedenen Formen der Chalkopyrit-Einschlüsse ist die Tatsache, dass diese nur im Sphalerit gefunden werden können. Chalkopyrit-Einschlüsse sind sowohl in Fe-armen als auch in Fe-reichen Sphaleriten (0.5 bis 14 Gew% Fe) vorhanden. Die Einschlüsse von Chalkopyrit treten dabei in verschiedenen Formen, Größen und Verteilungsmustern innerhalb des Sphalerits auf. So gibt es Einschlüsse in Form von Lamellen, Bläschen oder als lattenartige Ausprägungen (Mizuta and Scott 1997). Die Verteilung der Einschlüsse kann geordnet entlang von Zwillingflächen, Klüften, Rissen und Zonen verstärkten Kristallwachstums erfolgen. Andererseits können auch keine Verteilungsmuster existieren und die Einschlüsse stehen in keiner Beziehung zur inneren Textur des Sphalerits.

Anfänglich wurde eine Entmischung von Cu und Fe aus Sphalerit während des Abkühlens vorgeschlagen (Ramdohr 1980). Mit der Studie von Sugaki et al. (1987) wurde jedoch Entmischung als alleinige Ursache in Frage gestellt, da die Cu-Konzentration in einigen von der Krankheit betroffenen natürlichen Sphaleriten

die Löslichkeit von Cu in ZnS deutlich übersteigt. Auch Mizuta and Scott (1997) argumentieren, dass für eine Entmischung von Chalkopyrit aus bereits bestehenden Sphalerit der Cu-Gehalt höher sein müsste, als es in equilibrierten Sphaleriten möglich ist. Alternative Vorschläge sind die hydrothermale Copräzitation von Sphalerit und Chalkopyrit (Bortnikov et al. 1991) und eine „diffusionsinduzierte Segregation“ als ein Alterationsprodukt von Sphalerit, welcher mit Cu-Fe-reichem Fluid interagiert (Bente and Doering 1993). Nagase and Kojima (1997) postulierten, dass Chalkopyrit-Habitus indikativ für die beiden entscheidenden Entstehungs-Prozesse sind: lamellar deutet auf Verdrängung, triangulär auf Co-Fällung hin.

In den vorliegenden Proben sind Cu-Halos um Chalkopyrit-Einschlüsse in Tösens beobachtet worden. Dies zeigt, dass dieser Chalkopyrit keinen Entmischungs-Ursprung hat, sondern als Alterationsphase entstanden ist. Solche Cu-reichen Alterationen sind in mehreren Modi und relativen Zeiteinordnung zu beob-

*Tabelle 13. Proben mit Fe und Cu Krankheiten gegen durchschnittliche Fe und Cu Konzentrationen (ungefiltert).*

sample	n	inclusions		Fe_avg	Fe_1s	Fe-RSD	Cu_avg	Cu_1s	Cu-RSD
		po	cpy						
37-27a	10	2	0	5.81	0.20	3.40	40.1	6.1	15.22
37-27d	10	3	0	5.39	0.34	6.31	45.4	1.9	4.25
37-27g	11	2	0	6.95	0.29	4.14	72.7	44.4	61.04
37-27h	16	1	0	6.58	0.26	3.99	36.2	5.7	15.64
37-27j1	10	3	0	6.75	0.70	10.40	2831.6	1957.2	69.12
37-27k2	9	3	0	6.71	0.34	5.01	328.8	428.8	130.41
37-27m	13	2	0	6.78	0.47	6.92	57.6	10.3	17.96
42-12b	9	0	0	4.99	0.52	10.38	296.1	6.1	2.04
42-12e	10	0	0	5.32	0.52	9.83	184.4	50.8	27.57
42-32b	15	0	0	8.28	0.87	10.46	246.2	23.1	9.37
42-32d1	11	0	0	5.38	0.99	18.47	1257.6	1630.1	129.63
42-32f	14	0	0	4.85	0.29	6.03	295.7	18.9	6.40
45-29d	10	0	0	5.37	0.20	3.72	480.9	320.8	66.72
45-29f	10	0	0	5.25	0.41	7.85	649.8	627.2	96.52
45-29h	9	0	0	5.44	0.57	10.54	241.2	108.0	44.77
49-24d	10	3	0	7.28	1.57	21.52	124.3	15.1	12.12
49-24f	17	3	2	6.56	0.54	8.18	5104.7	6485.1	127.04
49-24l	23	1	1	5.75	0.88	15.26	3110.7	1820.8	58.53
51-19a1	10	0	1	5.45	0.15	2.69	440.5	497.6	112.96
51-19b1	9	0	2	6.01	0.72	12.00	160.4	42.2	26.32
51-19b2	10	0	2	5.45	0.51	9.34	210.3	94.9	45.11
54-15a2	10	0	0	4.95	0.12	2.43	129.4	33.8	26.10
54-15c4	10	0	2	5.13	0.16	3.06	1765.1	1196.1	67.76
54-15f	5	0	1	4.64	0.38	8.11	1407.0	1128.3	80.19
54-15f3	10	0	1	4.21	0.19	4.47	485.8	575.4	118.46
54-15h	10	0	1	4.59	0.33	7.15	2780.4	2334.0	83.94
54-15k1	10	0	2	4.99	0.13	2.66	1686.1	1718.7	101.93
54-15l	10	0	1	5.59	0.32	5.69	400.1	645.9	161.45
54-15p	10	2	2	6.05	0.24	4.03	613.2	664.3	108.33
54-15r2	10	0	0	5.67	0.15	2.69	129.3	40.2	31.12
54-15t	10	0	1	5.48	0.19	3.45	214.7	117.4	54.66
54-15z	10	0	2	5.87	0.32	5.45	354.6	181.1	51.06
54-16a2	10	0	0	4.44	0.09	2.11	117.6	25.5	21.72
54-16d1	10	0	0	4.26	0.33	7.70	116.8	10.5	8.99
54-16e	9	0	0	4.20	0.10	2.41	129.7	76.7	59.12
54-16f	10	0	0	3.84	0.13	3.52	156.7	29.0	18.50
54-16h	10	0	0	4.14	0.23	5.60	421.1	964.7	229.11
55-13a1	10	0	0	5.13	0.11	2.13	842.8	1732.1	205.52
55-13a2	10	0	0	5.31	0.12	2.26	196.2	208.6	106.32
56-12e	5	0	1	4.09	0.79	19.26	1539.6	1362.5	88.50
84-43g	10	0	0	8.03	1.28	15.91	15043.7	8172.2	54.32
84-43m	10	0	0	8.09	0.44	5.47	9811.9	7101.9	72.38
133-S2	10	0	1	8.29	0.11	1.33	91.7	25.4	27.66
133-S20a	9	2	0	8.06	0.15	1.82	193.3	29.5	15.24
133-S20b	10	1	0	8.05	0.14	1.73	169.7	14.1	8.28
133-S3	9	2	2	8.60	0.30	3.52	1415.6	928.8	65.61
133-S5	10	0	0	7.79	0.18	2.26	173.0	107.9	62.38
133-S7	10	1	1	8.70	0.17	1.93	67.9	4.0	5.94
133-S9	9	0	0	7.05	0.08	1.18	115.7	39.2	33.86
133-VP1	20	2	1	9.51	0.60	6.27	3755.0	3279.1	87.33
133-VP18	20	2	2	8.70	0.65	7.43	1797.4	2088.8	116.22
133-VP39	20	2	2	9.18	0.52	5.62	263.6	372.8	141.40
133-VP43	10	2	1	8.26	0.55	6.65	4965.0	3512.7	70.75
133-VP45	20	0	1	8.15	0.30	3.65	1006.9	1737.2	172.52
133-VP7	20	0	0	8.25	0.32	3.85	262.0	63.9	24.40

achten. Ein Beispiel für eine recht frühe Entstehung sind die Verteilungen entlang von Wachstums-Zonierungen im Sphalerit Typ 1 (Abbildung 8a). Beispiele für relativ späte Ausfällung sind die eben beschriebene Verteilung entlang von Sphalerit-Typ 4 Korngrenzen und Chalkopyrit-Füllungen in Spannungszerrklüften von rigiden Pyriten (Abbildung 11a). Letztere sind durchaus als proximale Ausfällungszonen der syn-deformativen Cu Mobilisierung anzusehen. Die oft zu erkennende Kupfer-Krankheit in den Proben ist also vor allem der oben bereits beschriebenen Cu-reichen Alteration zuzuschreiben, die im Zusammenhang mit der Remobilisierung der primären Erze steht.

In manchen Proben mit Kupfer-Krankheit gibt es keine Hinweise auf co-genetischen Chalkopyrit. Hier ist von einer Entmischung nach Ramdohr (1980) auszugehen. Lokal zu erkennende feinste nachweisbare Pyrrhotin-Einschlüsse in den Chalkopyrit-Bläschen sind nach Mizuta and Scott (1997) wie folgt zu erklären: Die Entmischung einer hoch-temperierten „intermediate solid solution“ (ISS: Cu:Fe:S 1:1:1) wird gefolgt von der Trennung von Pyrrhotin unter residualer Chalkopyrit-Bildung.

Der Eisengehalt im Sphalerit kann sich in Anwesenheit von Chalkopyrit-Einschlüssen verringern, unverändert bleiben oder sich sogar erhöhen (Bortnikov et al. 1991). Eine Abnahme des Fe-Gehalt ist in der Umgebung von Chalkopyrit-Einschlüssen bemerkbar, wobei stärkste Abreicherungen in Richtung von Einschlüssen zu verzeichnen sind, die entlang von Korngrenzen und Verzwillingungsstrukturen situiert sind (Mizuta and Scott 1997).

Die beschriebenen Kupferentmischungen dienen durchaus als Temperaturindikator einer retrograden Metamorphose: Die Entmischung einer hoch-temperierten „intermediate solid solution“ (ISS: Cu:Fe:S 1:1:1) werden auf Grund der Löslichkeit von Kupfer im Sphalerit auf eine Temperatur von 400° bis 350°C geschätzt. Pyrrhotin trennt sich anschließend unter residualer Chalkopyrit-Bildung bei Temperaturen von rund 300°C. Das Profil der leichten Fe-Abnahme in der Gegend von Chalkopyrit-Bläschen beruht nach Mizuta and Scott (1997) auf einem Element-Austausch zwischen Chalkopyrit und Sphalerit bei niedrigeren Temperaturen von 350°C bis 245°C.

### ***Fluid-assistierte Deformation***

In den meisten Vorkommen finden sich Anzeichen einer dynamischen Rekristallisation von Sphalerite. Diese sind variabel in ihrer Ausprägung, aber meistens als Scherbahnen anzusehen. In Nauders sind diese Deformationen am häufigsten zu erkennen. Da die Proben selten orientiert gezogen worden sind, ist eine strukturanalyse nicht möglich. Wahrscheinlich ist die generelle Parallelität oder geringer Winkel zur Hauptschieferung, und somit eine Deformation im Zuge der retrograden Eoalpinen Metamorphose. Da Pyrrhotin stets als Klaster im Rekristallinat vorkommt, sind hier Temperaturen von bis zu 300°C anzunehmen. Bei höheren Temperaturen wäre eine Fest Lösung in den Sphalerit wahrscheinlich (Mizuta and Scott 1997).

## Faktoren der Spurenelementverteilung

Es ergeben sich eine Reihe geologischer und mineralogisch-geochemischer Parameter, die charakteristisch sind für die einzelnen Vorkommen, bzw. Proben innerhalb der Vorkommen (Tabelle 14). Aufgrund dieser Parameter ist eine Bewertung der Sphalerit-Chemie möglich. Folgende Faktoren (kritische Elemente des Metallsystems), die die Metallanreicherungen im räumlichen Maßstab und der genetisch-zeitlichen Abfolge definieren, werden diskutiert.

1) Domänen-Setting (Becken-Tektonik, -Magmatismus, -Lithostratigraphie): Auf dem großregionalen Maßstab werden die Voraussetzungen geschaffen für ein regionales SEDEX Mineralisations-Milieu. Auf dem regionalen Maßstab ist zwischen der südlichen Pb-Zn und nördlichen Cu-Fe metallogenetischen Domäne zu unterscheiden.

2) Lokales Ablagerungsmilieu (Lithostratigraphie, Vent-Proximalität, Vererzungstyp): Die Lithostratigraphien der Vorkommen sind auf dem Lagerstätten-Maßstab variabel, d.h. jedes Vorkommen zeigt seine charakteristische Lithostratigraphie. Der Vererzungstyp wird über Paragenese und Grad definiert. Die petrographischen Charakteristika der sedimentären Vererzungstypen sind Gangart- und Sulphid-Paragenese sowie Vererzungsgrad. Diese Variablen können enormen Einfluss auf die lokale Sulphidchemie haben. Hier sind die assoziierten Gesamtgesteins-Chemismen und auch die Gruppierungen der PCA heranzuziehen.

3) Fluid-/Karbonat-Herkunft: Auf dem Revier- bis Lagerstätten-Maßstab sind die Karbonat-Gangart-Typen bzw. deren Isotopie-Signaturen (C, O, Sr) variabel und mögliche Zusammenhänge mit der Sphaleritchemie können untersucht werden.

4) Sekundäre Vererzungen (Mobilisate): Die Lagerstätten Nauders-Tschesyjoch und Tösens zeigen Beispiele für Erzmobilisate in Gang- und Brekzienform (Stufe 2 und 3, respektive). Diese können direkt mit der Sedimentvererzung verglichen werden.

5) Prograde Metamorphosezonen: Pre-Alpine und Eoalpine Metamorphosen variieren systematisch auf dem regionalen Maßstab (Tabelle 1) und erlauben somit eine qualitative Begutachtung der Zusammenhänge zwischen Metamorphose und Sulphidchemie. Ein quantitativer Vergleich über die Reviere ist allerdings nicht möglich, da die anderen aufgelisteten Faktoren zusätzliche Freiheitsgrade in der Definition der Sphaleritchemie erschaffen.

6) Retrograde Metamorphoseprozesse (Deformationen und Entmischungen): Retrograde Deformation variiert auf dem Lagerstätten- bis Proben-Maßstab hinab, und ein direkter Vergleich innerhalb der Lagerstätten und Proben ist möglich durch die detaillierte Beprobungen in Poschhausstollen, Schneeberg.

### Faktor Metall-Domäne

Unterschiede in der Sphalerit-Chemie zwischen beiden Metall-Domäne wurde anhand von Proben aus 84-Wörgetal (Sellrain-Revier) in der Cu-Fe-Domäne und Nauders, Tösens und Schneeberg (Pb-Zn-Domäne) festgestellt. Hierbei wurden vergleichbare Lithologien, in diesem Fall disseminierte Vererzungen im klastischen Sediment, herangezogen. Es zeigt sich, dass Sphalerite in der Cu-Fe Domäne reicher an Cu, Mn, Ag, Bi, As und ärmer an Co, Ni, Hg sind (Tabelle 14, Abbildung 40a). Andere Elemente zeigen keine klaren Trends. Im Falle von Cu ist die Anreicherung im Sphalerit der Cu-Fe Domäne mit Sicherheit auf den hohen Überschuss während der Mineralisation zurückzuführen. Die Anreicherung von Ag, Bi und As sind vom Cu-Gehalt abhängig, da die hier Anreicherungen in den Chalkopyrit-Einschlüssen zum Tragen kommen. Sowohl Sphalerit als auch Chalkopyrit (Abbildung 18) zeigen in 84-Wörgetal eine Mn-Anreicherung. Da Mn allgemein keine Korrelation zu Cu (Chalkopyrit) zeigt, ist das angereicherte Element eine unabhängige Signatur der Cu-Fe-Domäne. Die generelle robuste Korrelation in Sphalerit zwischen Mn und Fe ist durch die PCA bewiesen (Tabelle 9), allerdings zeigten die hohen Fe Gehalte in Schneeberg, dass auch andere Faktoren bei der Fe Verteilung eine Rolle spielen. Auf der anderen Seite sind Hg, Co und Ni als Signaturen der Pb-Zn-Domänen anzusehen. Alle drei Elemente sind generell in Sphalerit partitioniert (Abbildung 30, Tabelle 10), zeigen also keinen direkten Zusammenhang zu Cu-Reichtum. Die Mn/Hg und Mn/Co Verhältnisse in Sphalerit sind somit robuste Provenienz-Indikatoren.

Der hohe Mn-Fe-Gehalt in der Cu-Fe Domäne ist auf ein stark reduzierendes Ablagerungsmilieu im vent-proximaleren Raum zurückzuführen, das zur erhöhten  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  Fertilisation führte. Hg in Sphalerit ist allgemein ein Indikator für nieder-, während Co ein Indikator für höher-temperierte Hydrothermal-Milieu (Cook et al. 2009). Die Korrelation beider Elemente in der Pb-Zn Domäne weist demnach nicht auf ein bestimmtes Temperatur-Spektrum sondern auf ein Hg+Co-reiches System hin. Dies ist am ehesten mit der Interaktion mit Schwarzschiefern oder felsischen Magmatiten zu erklären, da diese typische Hg-Reservoirs in der Kruste sind (Saupe 1990) und zugleich durchaus hohe Clarke-Werte von Co haben.

Tabelle 14. Aufstellung der kritischen Elemente (Faktoren), die für die Ösk-Sulphid-Mineralisationen und Spurenelementsystematik in Sphaleriten eine Rolle spielen.

timing	scale	factor	prerequisite/proxy	ore texture characteristics	sphalerite (chalcopyrite) chemistry characteristics	base of comparison	example occurrences	
no timing	sample	ore grade	low Zn+Pb(+Cu) high Zn+Pb(+Cu)	not indicative not indicative	high Cu, Co, Sn, Bi, Ni high Mn	mineralised gneisses	133-Schneeberg	
	regional	primary metallogenic domain	abundant orthogneisses within lithostratigraphy abundant mafic rocks within lithostratigraphy	not indicative not indicative	high Hg, Co, Ni, cpy: low Mn high (Fe), Mn, Cu, Ag, Bi, As high Mn	mineralised gneisses, mica schists and phylionites	Nauders (37, 42, 49), Tözens (54-15), 133-Schneeberg (Poschhausstollen)  Sellrain (84-Wörgetal)	
primary (basinal)	district	local lithostratigraphy	paragneiss paragneisses with minor amphibolite or carbonates	not indicative not indicative	not determined cpy: high Ga, Ge, Pb, Ag, Sb, Sn, not determined cpy: high (Fe), Co, Bi, Se	mineralised gneisses, mica schists and phylionites	42-Knappental, 54-15 Tözens ObG 40-Mutzköpfe, 52-Raher Kopf, 53-Serneskopf	
	district	proximity to exhalation centre	proximal Poschhaus: high Pb/Ag low ore grade, Zn/Fe, Zn/Ba, Zn/Mn, Cd/Zn, Cu/Ag distal Poschhaus: low Pb/Ag	not indicative not indicative	local higher in Hg, Ag Poschhaus: high Cd, Hg, Pb, Mn, As, Sb, Cr higher in Cu, Co, In, As (local Ga, Ge, Sn, Sb) Poschhaus: high Co, In, Ga, Sn, Bi	high grade ore mineralised gneisses, mica schists and phylionites	37-Knappental ore, 133-Schneeberg (various, Poschhausstollen) 42-Knappental ore, 133-Schneeberg (Poschhausstollen)	
	district	mineralisation mode	clastic-dominated exhalative hydrothermal-dominated exhalative	Al/Ti equal gneisses, high La/Sm Al/Ti higher than gneisses, low La/Sm	not indicative not indicative	high Fe, Cd, Cu, In high Ag, (Mn)	mineralised gneisses	133-Schneeberg (Poschhausstollen, VP-57, 502, 509) 133-Schneeberg (Poschhausstollen, VP-07, -18, -45)
	district	fluid sources	organic/clastic-rich hydrothermal seawater-rich hydrothermal	low d13C, high S87/S86 high d13C, low S87/S86	not indicative not indicative	high Mn, Ag, (Fe) high Cd, Hg, Cu, Co, In, Sn	phylionites	37-Knappental, 42-Knappental
secondary (hydrothermal mobilisation)	locality	paragenesis	fluorite-rich fluorite-poor sulphate-rich sulphate-poor	not indicative not indicative not indicative	high Ag high Hg, (Ga, Ni) low Mn, Co, Ag, Bi	high grade mineralised gneisses	133-Schneeberg various ore	
	locality	ore-type	proximal F1one F1azies mobilisation distal mobilisation	not indicative	high Mn, Pb, Ag, Sb, As, Cr low Co, In, Ga, Sn, Bi high Mn, Pb, Ag, Sb, As low Fe, Ni, Co, In, Ga, Bi	gneissic ore and F1one-type ore gneissic ore	133-Schneeberg various ore 133-Schneeberg various ore	
	sample	retrograde sulphide reequilibration	proximal vein-type mobilisation breccia-type mobilisation Copper disease	not indicative	high Cu, In, Ga, Ge low Bi high Cu, Co, In (Ga, Sn) 133: low Hg 54-15: low Ge, Sb, As	Schist-hosted ore and vein-type ore Schist-hosted ore and breccia-type ore remobilised F1one and vein type	54-15 Tözens ObG, 42-Nauders 54-16 Tözens ObG, 45-Tscheyjoch 133-Schneeberg, 54-15 Tözens ObG	
secondary (metamorphism)	district	epalidic metamorphic zone	staurolith-zone chloritoid-zone	medium-grained foam	not determined	variable	133-Schneeberg, 54-15 Tözens ObG, 42-Nauders	
	sub-sample	retrograde sulphide recrystallisation	annealing shearing	fine-grained subgrain	low Hg, Co high Pb, Ge, Sn, Ag, Sb	Schist-hosted ore and breccia-type ore	133-Schneeberg, 54-15 Tözens ObG, 42-Nauders	

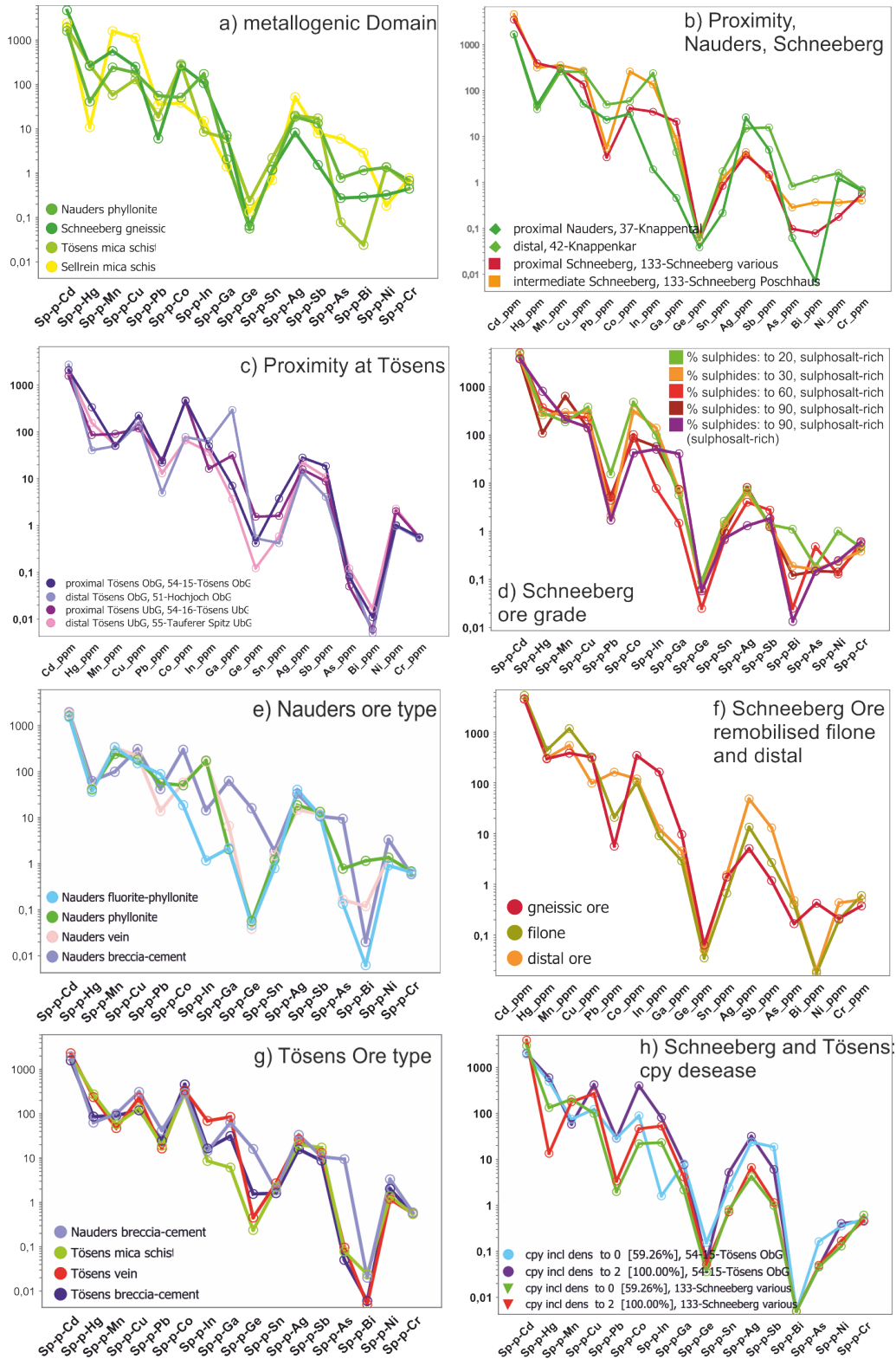


Abbildung 40: Multi-element comparison diagrams for filtered sphalerite trace metal medi-ans: (a) Cu-Fe versus Pb-Zn domains in clastic-dominated ore samples; (b) vent proximity in Schneeberg and in Nauders; (c) vent proximity in Tösens; (d) Sulphide modal content and sulphosalt-presence; (e) ore components by REE types at Schneeberg; (f) Nauders ore types; (g) Multi-element-Vergleichsdiagramme für Sphaleritspurenmetallmediane (gefilterter Datensatz): (a) Cu-Fe- gegen Pb-Zn-Domäne in klastisch dominierten Erzproben; (b) Exhalationsnähe in Schneeberg und in Nauders; (c) Exhalationsnähe in Tösens; (d) Sulfidmodalgehalt und Anwesenheit von Sulfosalz in Erzen; (e) Nauders Erzparagenesetypen; (f) Schneeberg Erzparagenesetypen; (g) Tösens Erzparagenesetypen; (h) Kupfer-Krankheit in Tösens und Schneeberg.



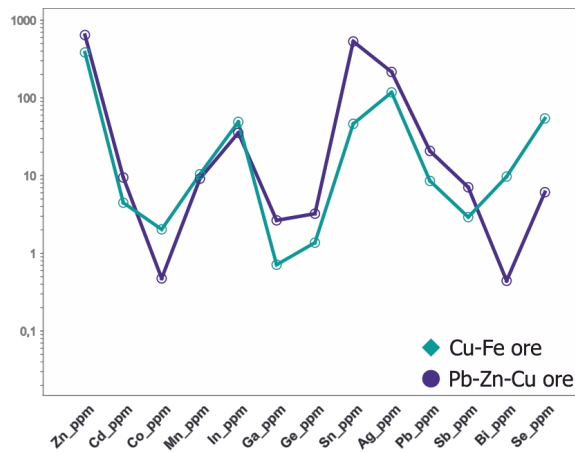


Abbildung 41: Multielement diagrams for filtered Chalkopyrit medians: (a) comparison between Pb-Zn±Cu ores and Cu-Fe±Zn ore in the Pb-Zn domain.

Zusammenfassend zeigt sich also, dass die regionale Variation des sedimentär-magmatischen Ablagerungsraums direkten Einfluss auf die Metallisation und den Sphalerit-Chemie hat. Es bleibt allerdings anzumerken, dass es unklar bleibt, inwieweit der südliche und nördliche Teil des ÖSK eine becken-systematische Einheit bildet, oder ob es sich um unabhängige Teileinheiten handelt, die orogen akkretioniert wurden. Demzufolge kann nicht bewiesen werden, inwieweit die nördliche und südliche metallogene Zone in einen direkten Zusammenhang als vulkanisch-proximale und vulkanisch-distale Zonen eines Lagerstätten-systems zu setzen sind.

## Faktor Ablagerungsmilieu

### Lithostratigraphie

Da die Vorkommen nicht komplett kartiert wurden, ist eine detaillierte Evaluierung des Einflusses des Faktors Lithostratigraphie auf die Sphalerit-Chemie nicht möglich. Allerdings lassen sich anhand des Proxys Chalkopyrit Aussagen treffen, in wie weit sich das lokale Vorhandensein von Amphiboliten und /oder Karbonaten auf die Spuren in Sulphiden auswirkt. Dabei wurden Chalkopyrite aus der Pb-Zn Domäne miteinander verglichen, und zwar solche aus den Cu-Fe±Zn Vorkommen mit solchen aus den Pb-Zn±Cu Vorkommen (Abbildung 41a). Dieser Vergleich zeigt höhere Co, Bi, Se Werte in Chalkopyriten der Cu-Fe Erze gegenüber höheren Ga, Ge, Pb, Ag, Sb, Sn Werten in Chalkopyriten der Pb-Zn±Cu Erze. Die Element-Gruppe Ge, Pb, Ag, Sb, Sn ist typischerweise assoziiert mit Sulphosalzen, woraus sich rückschließen lässt, dass die Spurenelement-Zusammensetzung der Chalkopyrite (bereinigt von Einschluss-Signaturen) vom Gesamtchemismus der Erzparagenese abhängt. Diese ist demnach in Paragneis-geführten Erzen ohne assoziierte Amphibolite angereichert an Ge, Pb, Ag, Sb, Sn. Andererseits mögen die Elemente Co, Bi, und Se Indikatoren sein für Amphibolite und Karbonate in den Umgebungsgesteinen.

Zu den Sphaleriten lässt sich diesbezüglich keine Aussage machen, da die Cu-Fe±Zn Erze nicht auf Sphalerit untersucht wurden. In sediment-bedeckten VHMS-Systemen sind sowohl Fe/Zn als auch S/Zn höher als in sediment-freien (Keith et al. 2014). Sphalerit aus Schwarzschiefern zeigen As Konzentrationen im Bereich von mehreren 100 ppm (Orberger et al. 2003).

### Nähe zum Exhalationszentrum

Im Allgemeinen sind die HT-Metalle Co und In in Sphaleriten mit relativ hohen Bildungs-Temperaturen (SEDEX- und VHMS-Typen) konzentriert, während Ga, Ge und Hg in Sphalerit aus epithermalen Erzen mit niedrigerer Temperaturen (MVT-Typ) (Cook et al. 2014; Frenzel et al. 2016).

Es liegt also nahe, den Einfluss des Faktors Nähe zum Exhalationsherd auf die Sphalerit-Chemie zu untersuchen. Dazu können jeweils die proximalen mit den intermediären/distalen Proben von Schneeberg, Tösens und Nauders verglichen werden. Element-Anreicherungen in proximaler Fazies sind auf Fe beschränkt. In mindesten 3 von 4 Lokalitäten zeigen sich aber relative Anreicherungen von Cd, Cu, In, As, und Bi in distaler Fazies gegenüber proximaler Fazies (Abbildung 40b, c). Andere signifikante Unterschiede sind nicht zu erkennen.

Im Poschhausstollen lässt sich auf lokalem Maßstab der Sphalerit-Chemismus in Abhängigkeit zur lateralen Abfolge untersuchen. Basierend auf der signifikanten Cu, Pb, Ag Verteilung des Gesamtgesteinschemismus ist von Ost nach West die Annäherung zu einem Vent-Komplex zu erwarten (Abbildung 38). Es zeigen sich einige relativ eindeutige Trends (mit maximal einer Probe die Abweichungen zeigt): Cd, Hg, Pb, Mn, As, Sb, Cr steigen mit Nähe zum angenommenen Vent-Komplex an, während Co, In, Ga, Sn, Bi abfallen (Abbildung 42). Andere Elemente zeigen keine klaren Trends.

Wenn man verschiedene Lokalitäten (Schneeberg-Poschhausstollen, Tösens, Nauders) miteinander vergleicht zeigen sich also kontrastreiche Muster einiger Elemente. Auf regionalem Maßstab ist Fe in Sphalerit ein Indikator für Proximalität zum Vent, Dies wurde für VHMS Erzen an Paläo-Vents bereits von Keith et al. (2014) beschrieben. Auf lokalem Maßstab (Schneeberg-Poschhausstollen) ist Fe eher nicht sensitiv und wird von anderen Faktoren kontrolliert, wie zum Beispiel die Lithologie. Auch dies wäre kompatibel zu den Ergebnissen von Keith et al. (2014), die einen starken Sensitivitätsabfall von Fe als Proximalitäts-Indikator bei Sediment-lastigen VHMS-System bemerkten.

Da Chalkopyrit in proximalen Fazies eher zu erwarten ist als in distalen (Leach et al. 2005; Goodfellow et al. 2007), kann auf regionalem Maßstab die Abreicherung von Cu, As, und Bi in proximalen Sphaleriten eine Folge der bevorzugten Partitionierung in paragenetischem Chalkopyrit sein. Auf lokalem Maßstab im Schneeberger Poschhausstollen ist dieses Phänomen nicht eindeutig ausgeprägt. Hier gehen Anreicherungen von Pb, Hg, As, Sb in Sphalerit einher mit einer erhöhten Präsenz von Sulphosalzen (Fahlerz, Boulangerit, Bournonit, etc) in der Paragenese, während erhöhte Cd Werte (wie Fe) von höheren Temperaturen kontrolliert werden können. Steigende Mn und Cr Werte deuten auf komplexe Redox-Bedingungen oder sich ändernde Verhältnisse von Silikat- zu Karbonat-Phasen hin.

Die relative Abreicherung von Co, In, (Ga) in Abhängigkeit zur Distanz zum Vent-Komplex erscheinen konsistent auf regionalem und lokalem Maßstab. Die HT-Metalle In und Co partitionieren vorzugsweise in Sphalerit (Abbildung 30a-c) und sind demnach unabhängig vom Modalbestand des Chalkopyrit. Möglich ist eine simple kristallchemische Kontrolle durch Ladung und Ionenradius, die eine Substitution von  $Zn^{2+}$  durch die Kopplung von  $Cu^{1+}$  mit  $Co/In/Ga^{3+}$  oder ermöglichen (Abbildung 33). In der Mikrosonden-Studie von Johan (1988) an Sphaleriten von rezenten Rauchern wurden komplexe Substitutionsbeziehungen von Fe, Cu, und In festgestellt.

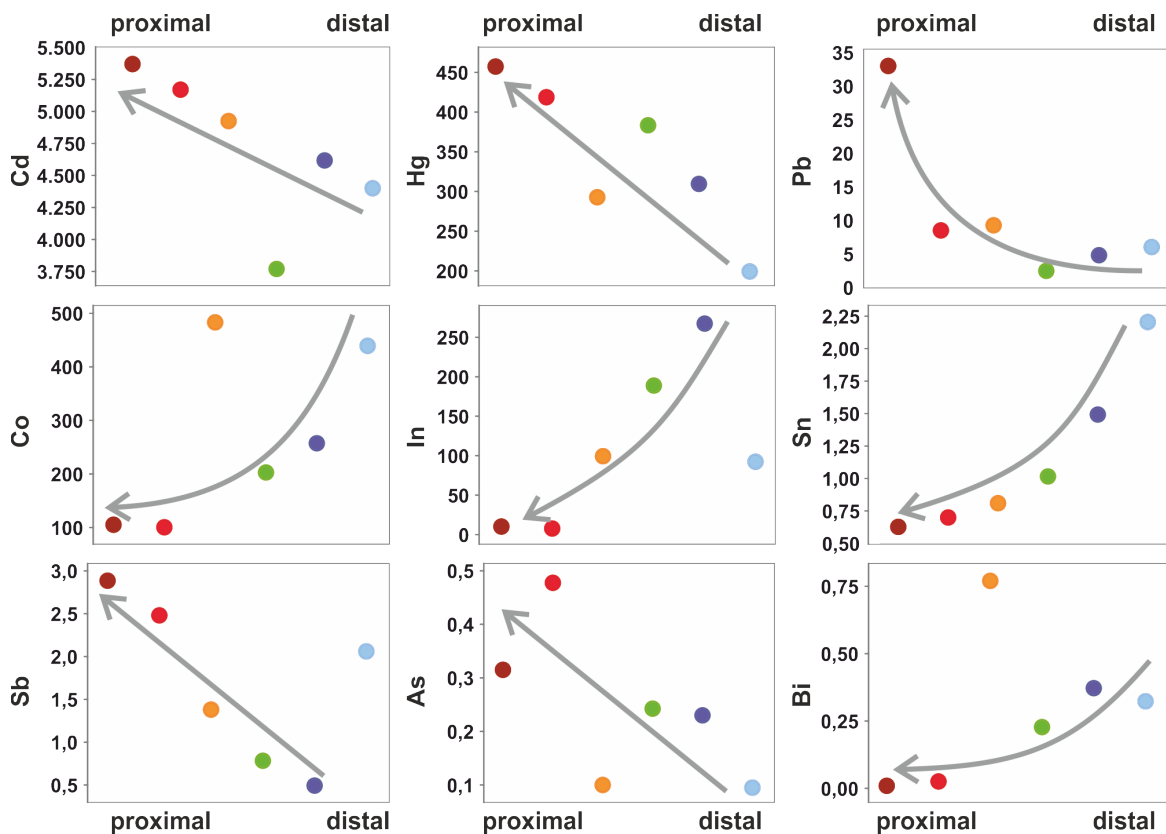


Abbildung 42: Laterale Änderung der Sphalerit-Chemismus (Medianwerte des gefilterten Datensatzes) zeigt eine Abhängigkeit zur angenommenen Vent-Proximalität (nach Westen)

Interessanterweise zeigen die Gesamtgesteinsanalysen für In, Co, Ga keine klaren Abhängigkeiten in Bezug auf distal und proximal. Das geochemische Budgets an HT-Metallen im Erz wird demnach durch andere Faktoren bestimmt, bzw. eine mögliche Proximalitäts-Abhängigkeit von anderen Faktoren überprägt. Im Umkehrschluss bedeutet dies allerdings, dass die Spurenchemie des Sphalerit ein sensitiverer Proximalitäts-Anzeiger sein kann als Spuren im Gesamtgestein.

## **Faktor Erzstoffbestand und -Herkunft**

### ***Vererzungsgrad und Sulphosalz-Reichtum***

Ein übergeordneter Faktor, der auf die lokale Sphalerit-Chemie Einfluss nehmen kann, ist der Vererzungsgrads (gemessen am petrographischen Modalgestand der Sulphide). Dies wird anhand der Proben aus Schneeberg analysiert. Abbildung 40d zeigt Spiderdiagramme mit den wichtigsten Metallen farblich nach Erzgehalt unterschieden. Es zeigt sich, dass der Erzgehalt effektiv eher negativen Einfluss auf den allgemeinen Spurenelementreichtum hat. Die Medianwerte der Metalle Cu, Co, Sn, Bi, Ni sinken mit Erzgehalt. Einzig Mn steigt mit dem Erzgehalt. Unklare Trends von Cd, Fe, Pb, Ga, Ge, In, Cr, Ag, Sb, As deuten auf den Einfluss anderer Faktoren hin.

Ein negativer Trend mit Erzgehalt zeigt an, dass diese Elemente nicht an den primären Zn-Gehalt gekoppelt sind. Der abfallende Trend von Cu kann durchaus mit dem allgemeinen Anstieg des Zn/Cu Verhältnisses des Erzes mit Erzgehalt zusammenhängen, ein oben bereits diskutierter Hinweis auf einen anderen Ursprung des Cu. Es liegt also nahe nach alternativen Metallquellen für die Spurenelemente Cu, Co, Sn, Bi, Ni zu suchen. Der Anstieg von Mn mit Erzgehalt deutet darauf hin, dass Mn, im Kontrast zu anderen Spurenelementen, mit Zn einen gemeinsamen Ursprung teilen. Möglicherweise hängt der ansteigende Mn-Gehalt mit dem gleichzeitig kleiner werdenden Anteil von co-genetischen Mn-haltigen Mineralphasen (Karbonate und Mn-Silikate) zusammen. Dies zeigt die Bedeutung von Mn als ein Element mit komplexer Partitionierung unter den co-genetischen Phasen hin. Unklare Trends für Fe, Ga, und Cr sind auch auf co-genetische Phasen wie Glimmer, Pyrrhotin zurückzuführen. Die Metalle Ag, Sb, As sind in Sulphosalzen partitioniert und sind deswegen nicht direkt an Sphalerit-Gehalt gekoppelt.

Der Sulphosalz-Reichtum ist in einigen hochgradigen Schneeberg-Erzen hoch, während dieser in anderen niedriger ist. Ein Vergleich der hochgradigen Erze erlaubt eine Einschätzung des Einflusses auf die Spurenelemente. Es zeigt sich, dass vor allem Hg, aber auch Ga und Ni erhöht, und Mn, Co, Ag, Bi niedriger sind (Abbildung 40d). Andere Metalle zeigen sich nicht indikativ. Die Partitionierung von Ag und Bi in Sulphosalzen ist ein logischer Grund für die niedrigen Werte in Sphalerit. Der hohe Hg Wert zeigt entweder die Überschüssige Menge des Elements im paragenetischen System an, kann aber auch ein sekundärer Effekt der metamorphen Reequilibrierung sein. Dass Hg wohlmöglich das mobilste Metall im System, belegen die in allen Vorkommen konsistent gering-variierenden Hg-Daten (Abbildung 16). Diese sind am ehesten durch eine komplette Hg-Equilibrierung auf lokalem Maßstab entstanden.

### ***Fluid-/ und Stoffherkunft (Karbonat-Isotope und Fluorit als Proxies)***

Es zeigen sich gewisse Korrelationen der Spurenelementverteilungen in Sphalerit mit der Karbonat-Isotopie ( $d^{13}C$ ). Positive Korrelation ergeben sich mit Cd, Hg, Cu, Co, In, Sn, und negative mit Mn, Ag, (Fe) (Abbildung 43). Dabei sind teilweise Kalzite aus Nauders, teilweise Dolomite aus Tösens betroffen, teilweise zeigen beide Typen zusammenhängende Korrelationen. Die Anzahl von Proben innerhalb der Lokalitäten 42-Knappenkar, 54-15 Tösens ObG, und 54-16 Tösens UbG zeigen keine signifikanten Korrelationen. Allerdings sind die Varianzen von  $d^{13}C$  innerhalb einer Lokalitäten wohl zu gering, als dass sich klare Korrelationen ergeben würden.

Da der Faktor Lokalität seinerseits die Isotopie beeinflusst, ist mit zu berücksichtigen, dass die Korrelation zwischen Spurenelementen und  $d^{13}C$  nicht unbedingt Kausalitäten bedeuten. Die Sauerstoff-Isotopie zeigt trotz allgemeiner Korrelation mit  $d^{13}C$  eine höhere Streuung der Datenpunkte innerhalb eines Reviers (Abbildung 27), deshalb sind die Korrelationen weniger gut ausgebildet. Die Strontium-Isotopie zeigt eine allgemeine Anti-Korrelation mit  $d^{13}C$ , allerdings ist die Überlappung zwischen den Revieren, bzw. der Karbonat-Typen größer.

Die Relevanz der Lokalitäten-übergreifenden Korrelationen zwischen Isotopiedaten und Spurenanreicherung ist diskussionswürdig. Wenn die Isotopie ein Proxy für Ablagerungsmilieu bzw. Fluidherkunft und -Mischung ist (Large et al. 2001), könnte sich durchaus eine Abhängigkeit ergeben. Da die Kalzite als primäre und die Dolomite als sekundäre Mineralisation zu deuten sind, wäre der Anstieg von  $d^{13}C$  durch einen Anstieg des Meerwasseranteil bei Verringerung der Organik-Komponente zu deuten, gleichzeitiger Abfall des  $Sr^{87}/Sr^{86}$  wäre auch mit der Erhöhung der Meerwasserkomponente kompatibel. Dieser kombinierte

Trend geht einher mit dem Anstieg von Cd, Hg, Cu, Co, In, Sn und Abfall von Mn, Ag, (Fe) in den sekundär mobilisierten Sphaleriten von 54-Tösens und Nauders 45-Tscheyjoch. Es zeigt sich somit, dass die Karbonate zwar ein Indikator sind für primäre Fluidherkunft und -Mischung in sekundären Remobilisaten, allerdings als solche keinen direkten Einfluss auf die Sphaleritchemie haben.

Der Fluorit-Anteils im Nauders-Erz ist als biogen zu deuten. Der Einfluss auf die Sphaleritchemie ist zu diskutieren. In den Fluorit reichen Phyllonit-Erzen sind Co, In, As, Ni abgereichert und Ag angereichert gegenüber vergleichbaren Phyllonit-Erzen ohne Fluorit (Abbildung 40e). Diese Ergebnisse gehen in dieselbe Richtung wie die Karbonat-Herkunft: der organo-/klastische Anteil des primären hydrothermalen Fluides hat negative Auswirkungen auf die Anreicherung von Co und In.

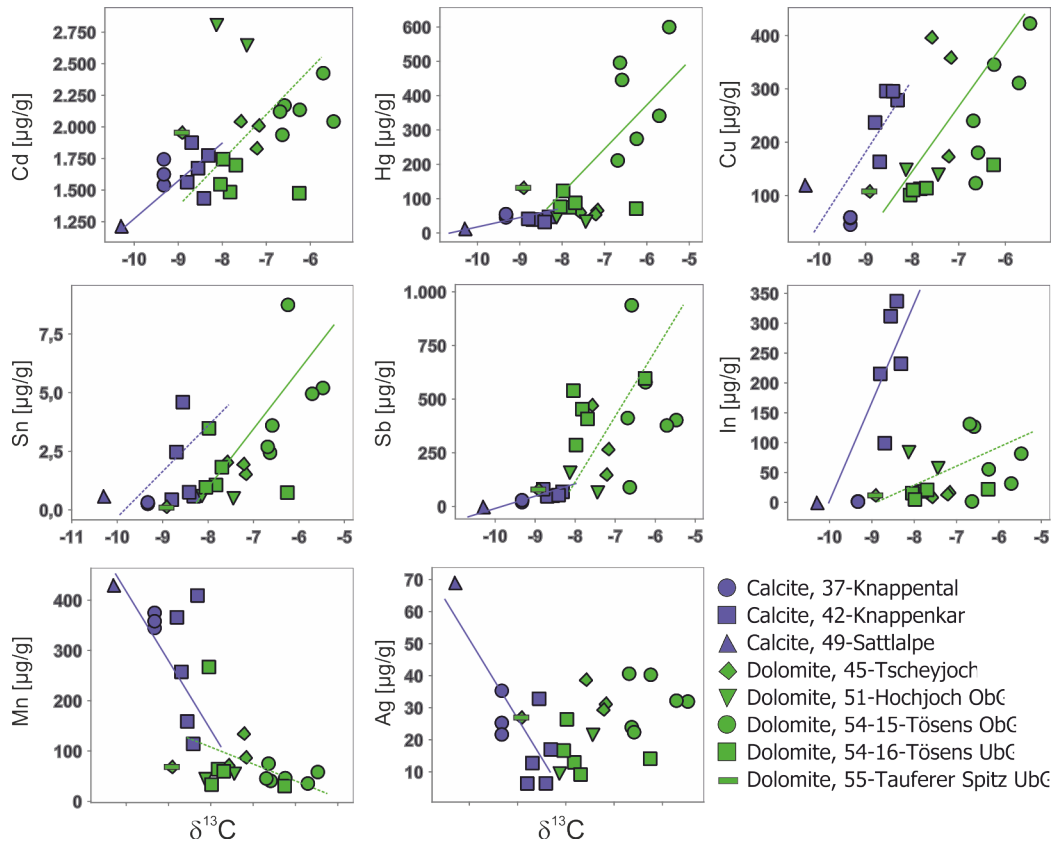


Abbildung 43: Korrelation der Karbonat-Isotopie mit der Spurenelementverteilung in Sphaleriten.

### Metallherkunft

Zur Metallherkunft, bzw. säkularer Fraktionierung von Ge, Ga und In gibt es kaum spezifische Arbeiten. Die klassischen geochemischen Arbeiten von Taylor and McLennan (1985) zeigen, dass die kontinentale Kruste gegenüber dem Erdmantel an Ge, Ga und In angereichert ist. Das „geochemische cycling“ dieser Metalle entspricht wohl prinzipiell gesehen den chemisch verwandten, Haupt- bzw. Neben-Elementen, also Ge folgt dem kompatiblen Si, Ga dem kompatiblen Al, und In dem moderat inkompatiblen Sn (und Cd).

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit keine detaillierten radiometrischen Isotopendaten erhoben, somit lassen sich keine Rückschlüsse auf den Faktor Metallherkunft machen. Eine zukünftige Erhebung solcher Daten könnte durchaus Hinweise geben, ob die Metallherkunft in den verschiedenen Lokalitäten (oder gar innerhalb einer Lokalität?) eine Auswirkung auf die Spurenelemente haben.

### Faktor Hydrothermale Erz-Mobilisation

#### Proximale (Filone Fazies-Typ) und distale Mobilisate in Schneeberg

Die Masterarbeit von P. Gasteiger hat aufgezeigt, dass die proximale Sulphidparagenese der Filone Fazies einen lokalen Remobilisat-Charakter einer primär chemisch intermediären Lithologie (im Gegensatz zu

Muskovit-Quarz-Schiefern und Paragneisen) hat. Sie nimmt somit eine Sonderstellung in der Vererzung des Schneeberger Systems ein. Neben der Filone Fazies sind die von A. Volgger und P. Gasteiger kartierten distalen Vererzungen auch als Remobilisate charakterisiert worden.

Es lässt sich nun für den Schneeberger System der Faktor Remobilisation auf die Sulphidchemie auswerten. Es zeigt sich, dass in proximaler Filone Fazies-Remobilisaten Cd, Hg, Mn, Pb, Ag, Sb, As ansteigen, und Co, In, Ga, Ge, Sn, Bi abfallen (Abbildung 40f). Distale Erze zeichnen ein ähnliches Bild wie die proximale Filone Fazies, außer dass Fe und Cu zusätzlich abgereichert und Cd, Hg und Sn unverändert gegenüber dem nicht-mobilisiertem Erz sind. Es wird als deutlich, dass distale Erze der Filone Fazies verwandt, demzufolge wahrscheinlich auch Remobilisate sind.

Da im Gesamtgestein der Zn/Pb (und Zn/Cu in Filone Erzen) in Remobilisaten abfällt, ist der Anstieg von Pb mit dem reziprotem Abfall von Zn einhergehend. Gleichfalls steigt Mn an, ein Phänomen das vorher für den Faktor Gesamtmodalbestand bereits diskutiert wurde. Die typischen Sulphosalzmetalle Ag, Sb, As sind in Remobilisaten erhöht, da hier ein verringerter Sulphosalzreichtum herrscht und die schüssigen Metalle vom Sphalerit (und Galenit) aufgenommen werden. Bemerkenswert ist die konträre Verhalten des Sulphosalz-Metall Bi, dass wie Co, In, Ga zu den Metalle gehört, die sich eher nicht in mobilisierten Sphaleriten partitionieren. Dies ist eventuell auf die metamorph-hydrothermale Co-Paragnese von kompetitiven Phasen (Chalcopyrit, Glimmern, Amphibolen) zurückzuführen. Ein niedriges Ag/Bi Verhältnis ist ein Proxy für Remobilisat-Erze des Schneeberg-Typs. Die Verhältnisse Sn zu Fe, Ni, Mn, Cr ist in der Filone niedrig, in distalen Erzen jedoch hoch, Dies hängt mit dem primären intermediärem Charakter der Filone Fazies zusammen.

### ***Gang- und Brekzien-Erze in Tösens und Nauders***

Die proximalen, meist Cu-führenden Gang- und Brekzien-Erze in Tösens und Nauders sind Remobilisat-Erze. Abbildung 40f zeigt die Unterschiede der Gang- und Brekzienerze mit denen der primären Schiefer geführten Erze in Nauders. Es zeigt sich, dass im Gangerz von 42-Knappenkar Pb, As, Bi abgereichert sind, und nur Ga angereichert. Die 45-Tscheyjoch Brekzienerze sind chemisch dem Tösen-Typ zuzurechnen (Abbildung 29) und werden demnach unten beschrieben.

Abbildung 40g zeigt die Unterschiede der Tösens (und Nauders) Gang- und Brekzienerze mit denen der primären Schiefer geführten Erze. In den ObG Karbonat-Erz-Gängen Cu, In, Ga, Ge, erhöht sind, und nur Bi signifikant niedriger ist. Die Brekzienvererzungen des Tösens UbG verhalten sich ähnlich, hier sind auch In, Ga, Ge erhöht, dafür neben Bi auch Hg erniedrigt. Die Nauders Brekzienerze zeigen ähnliche Verteilungen wie die Tösens UbG Brekzienerze, mit Ausnahme des stark angereicherten As.

Ähnlich zu Schneeberg, ist ein niedriges Ag/Bi Verhältnis in Nauders und Tösens ein Proxy für Remobilisat-Erze. Anders zu Schneeberg, sind in den Remobilisaten von Tösens Cu, In, Ga, Ge angereichert. Dies belegt unterschiedliche Metallbudgets der Remobilisation in den Lokalitäten. Diese Metall-Suite könnte durchaus eine Folge der sekundären Mobilisation aus den umliegenden Gneisen stammen, die wie oben bereits diskutiert die Quelle der Cu-Sulphide sein kann. Inwieweit die co-genetischen Phasen (Silikate) eine Rolle in den unterschiedlichen Budgets spielen, lässt sich mit der momentanen Datenlage nicht sagen.

### ***Kupfer-Krankheit***

Der Einfluss der Alterations-kontrollieren Kupferkrankheit auf die Sphalerit-Spurenmetalle kann in den hochgradigen Schneeberg-Erzen und in der Tösens 54-15 Gangvererzung untersucht werden, da nur hier Proben sowohl mit als auch ohne Chalkopyrit-Einschüssen existieren. Es zeigen sich in Messungen von Einschuss-reichen Sphaleriten über beide Lokalitäten gleichermaßen hinweg Anreicherungen von Cu, Co und In (Abbildung 40h). Dazu ist in Schneeberg Ga und in Tösens Sn angereichert. Messungen von Einschuss-reichen Sphaleriten sind in Schneeberg abgereichert an Hg, in Tösens an Ge, Sb, As. Die Anreicherung von Cu (in Tösens Proben auch Sn) kann zwar eine logische Folge des mitgemessenen Chalkopyrits sein, jedoch sind die einhergehenden Werte von Co, In, (Ga) nicht kompatibel zu den Partitionierungskoeffizienten die anhand der Chalkopyrite (zumindest in Tösens) ermittelt wurden. Diese zeugen nämlich von einer bevorzugten Co, In, (Ga) Partitionierung in Sphalerit. Das bedeutet, dass die Kupferkrankheits-assoziierten Chalkopyrite und Sphalerite nicht den gleichen Chemismus haben wie jene die in der lokalen Gangvererzung co-genetisch kristallisierten.

Als Alternatives Modell für die lokale Kupferkrankheit ist die Entmischungen aus dem Sphaleritgitter von vormals unter hochgradigen Bildungstemperaturen gelöstem Cu (Ramdohr 1980). In diesem Fall wären die angereicherten Spuren an Cu im Sphalerit eine Voraussetzung für selektive Entmischung. Die gleichsam höheren Anteile an Co, In, (Ga, Sn) wären in diesem Fall die nötigen Stabilisatoren für den

primären übermäßigen Einbau von Cu in das Sphaleritgitter durch gekoppelte Substitution. Als logischer Umkehrschluss kann ein geringer Gehalt an solchen Stabilisatoren eine übermäßig hohe primäre Lösung von Cu verhindern, und somit die Entmischungs-Kupferkrankheit minimieren. Dieses Phänomen ist unter vergleichbaren Lithologien in allen Lokalitäten zu beobachten und kann durchaus als allgemeingültig gedeutet werden. Ein detaillierteres Bild sollten die noch ausstehenden Nano-SIMS Elementverteilungsbilder geben.

## **Faktor Elementpartitionierung bei hydrothermalen und metamorphen Remobilisation**

### **Hydrothermale Remobilisation**

Es muss diskutiert werden, wie sich in den Chalkopyrit-reichen Gangerzen die Partitionierung unter den co-genetischen Phasen auf die Sphaleritchemie auswirkt. Dazu wurden co-existierende Sulphide in Nauders und Tösens Gangerz analysiert und gegenübergestellt (Abbildung 30).

Es zeigt sich, dass Chalkopyrit der preferierte Wirt für Sn, Ge, Ag, Bi, (teilweise auch As, Pb, Sb, Cr) ist. Dies belegt die allgemeine Abreicherung von Pb, As, Bi in Sphaleriten der Chalkopyrit-führenden Remobilisat-Erze. Obwohl leider Daten für Schneeberg fehlen, kann dies auch auf Schneeberger Chalkopyrit-führendes Erz extrapoliert werden, da die Trends recht ähnlich sind.

### **Peakmetamorphose(n)**

Die tektonometamorphe Überprägung gliedert die Pb-Zn Vorkommen in variszische und eoalpine peakmetamorphe Zonen. Eine Evaluierung des Faktors Peakmetamorphosegrad bzgl. der Spurenelementbudget in Sphalerit ist nahezu unmöglich, da zu viele lokale Faktoren, nicht zuletzt die lokal variable retrograde Metamorphose, eine übergeordnete Rolle spielen.

In der Arbeit von Lockington et al. (2014) zeigte sich über mehrere SEDEX und VMS Lagerstätten hinweg keine Korrelationen von Fe, Cd, Mn, In und Hg mit dem Metamorphosegrad. Allerdings sind solche Spurenmetalle, die in Festeinschlüssen sitzen, v.a. Cu, Pb, Ag und Bi, durchaus vom Metamorphosegrad beeinflusst. Hier zeigt sich mit dem Metamorphosegrad eine zunehmende Abnahme dieser Elemente, die wahrscheinlich von einem zunehmenden Mobilisierungsgrad und folgender Ausfällung in sekundär-metamorphen Sulphsalzen kontrolliert ist.

George et al. (2016) zeigt an metamorphen hydrothermalen Erzparagenesen, die vergleichbar sind mit den Tösens und Nauders Gangerzen, dass mit zunehmender Rekristallisation Sn neben Ga und In in Chalkopyrit partitionieren. Dies kann hier bestätigt werden: Sn zeigt einen Verteilungskoeffizienten  $D_{\text{sph/cpy}}$  von 0.01 bis 0.01, Ga von  $\sim 1$ , und In von  $\sim 10$  (Sphalerit bleibt für In der wichtigere Wirt). Der Ausschluss von Sn aus der Struktur des peakmetamorphen Sphalerits (Typ 1) erfolgte zumindest in Gangparagenesen in Tösens und im Cu-Fe Vorkommen 101-Glücksgrat (Vavtar 1986). Hier sind komplexen Sulphid-Kassiterit±Stannit Paragenesen (Abbildung 9b) zu erkennen. Der erhöhte Vorkommen von Sn mit bevorzugtem Einbau in Sphalerit ist wahrscheinlich ein lokales Phänomen der Remobilisation, das von den lokalen Gesteinspakten kontrolliert ist.

Bemerkenswert ist das zuvor nicht beschriebene Verhalten von Ge, das auch in Chalkopyrit partitioniert (mit  $D_{\text{sph/cpy}}$  von 0.1 bis 0.02). Neben Chalkopyrit erscheint auch Kassiterit als Ge-Wirt, was an den Korrelationen in Laserablationsspektren zu sehen ist (Abbildung 14g). Mit metamorphem Ausschluss lassen sich auch die oft sonderbar zackigen Laserablationsspektren von Ge erklären. Da diese nicht an retrograden Rekristallisations-Korngrenzen gebunden sind, kann dieser Ausschlussvorgang der Peak-Metamorphose zugesprochen werden.

### **Retrograde Rekristallisationen und Fluid-assistierte Deformation**

Die Elementverteilungskarten (Abbildung 13, Abbildung 12) zeigen, dass die Mobilisations-Eigenschaften von Fe und Cu kontrastreich sind und abhängig von metamorphen Fazies, fluiden Phase, und Deformation-Typus sind. In Schneeberg kommen Cu-Phasen in Girlanden häufig vor und sind teilweise Fe-frei (Abbildung 13). Hier zeigt sich, dass die höheren P/T Bedingungen während statischer Rekristallisation eine ortsgebundene Ausfällung von verschiedenen Cu-Sulphiden ermöglichte. In Nauders 49-Sattelalpe war die niedrig-gradige dynamische Rekristallisation während Stufe 5 assoziiert mit höherem Fluidfluss. Dies führte zu einer signifikanten Mobilisierung (und Abtrag) von Cu (Abbildung 12). Entmischte Pyrrhotinkörner existieren in s-parallelen Schnüren in Rekristallisaten. D.h bereits während Stufe 4 entmischter Pyrrhotin wurde bei Temperaturen deformiert, die für eine neue Mischkristallbildung nicht hoch genug waren (<300°C: Mizuta and Scott (1997)).

Der Einfluss der statischen Rekristallisation auf die Spurenelementmobilisierung kann hier durch einen Vergleich von Sphalerit-Deformationstypen 1 und 4, bzw 4 und 5 untersucht werden. Nur Hg erfährt während Typ 4 Deformation einen signifikanten Abfall (Tabelle 15), während alle anderen Metalle variable Änderungen erfahren. Die dynamische Rekristallisation zeigt einen signifikanten Abfall an Hg und Co und Anstieg an Ge, Ag, Sb (mit Pb und Sn, die überwiegenden Anstieg zeigen).

Die Mobilität der Spurenmetalle im Zuge von Typ 4 Rekristallisation ist äußerst komplex und größtenteils abhängig von der Lagerstätte. Bemerkenswert ist die über die Vorkommen hinweg einheitliche Mobilisation von Hg und Co, induziert durch Typ-5-Rekristallisation. Für den selektiven Anstieg von Pb, Sn, Ag, Sb im Rekristallinat könnten fein verteilte Sulphosalzkörner verantwortlich sein, welche durch Mylonitisierung von ursprünglich gröbereren Sulfosalzphasen hervorgerufen wurden. Eine alternative Erklärung, in Anlehnung an Lockington et al. (2014), ist die Aufnahme an Sulphosalz-Metallen während retrograder Rekristallisation als Umkehrung des Ausschlusses aus der Spahleritstruktur während prograder Rekristallisation.

## Vergleiche mit Lagerstätten ähnlichen Typs

Im Ostalpinen Maßstab zeigen die zum EASM normalisierten Daten ein recht positive Elementverteilung (Abbildung 44): Alle Lokalitäten sind angereichert an In (bis 1000x) und Ag (bis 20x), die größeren Lagerstätten (Schneeberg, Tösens sensu stricto) und manche andere Lokalitäten zusätzlich an Mn (bis 30x), Ga (bis 20x) und Co (bis 10x). Unter den HT-Metallen ist, mit Ausnahme der Tösens UbG Remobilisate, einzig Ge effektiv nicht vorhanden. Eine allgemeine relative Abreicherung an As ist positiv zu werten.

Abbildung 45 zeigt die HT-Metalle sowie deren Summe Ga+Ge+Co+In für die Vorkommen im ÖSK und stellt sie mit weltweit Meta-SEDEX/VHMS Lagerstätten gegenüber, für die Analysen existieren. Die Konzentrationen für HT-Metalle in Sulphiden des ÖSK rangieren von einigen ppm bis mehrere 100 ppm und entsprechen damit den statistischen Beobachtungen anderer SEDEX-Vorkommen (Cook et al. 2014; Lockington et al. 2014). Dieser Vergleich belegt eine wohl allgemein gültige selektive Anreicherungen von Co und In in metamorphen SEDEX und VHMS Mineralisationen gegenüber nicht metamorphen Typen.

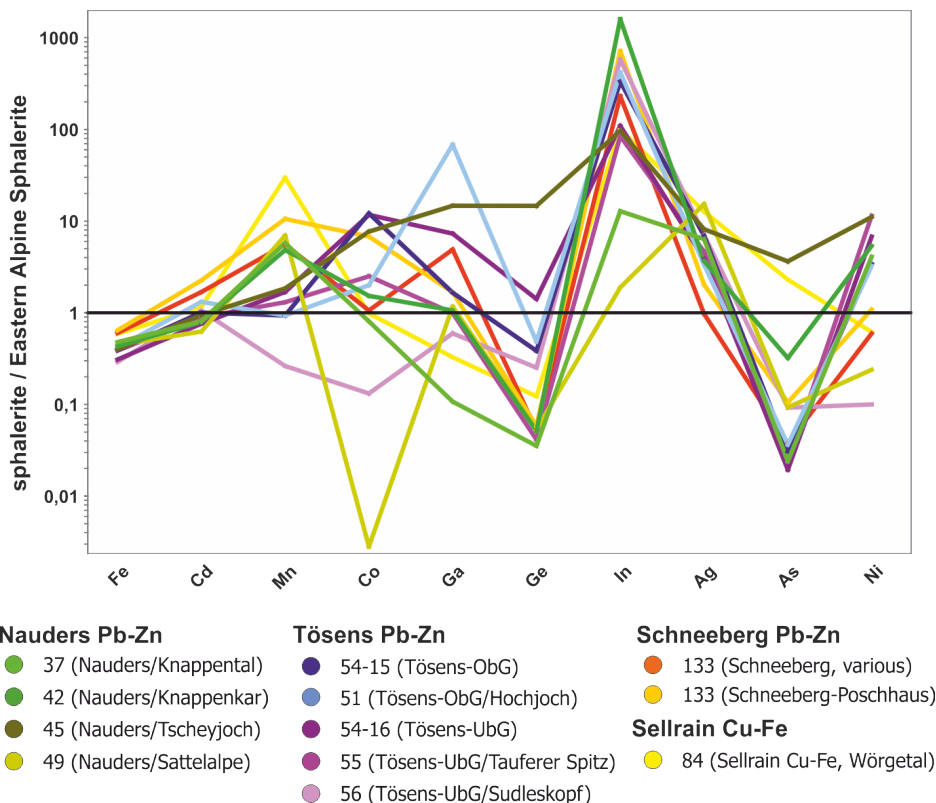


Abbildung 44: Multi-element diagram showing Median values of all occurrences normalised to Eastern Alpine Sphalerite Median (Melcher and Onuk 2018).

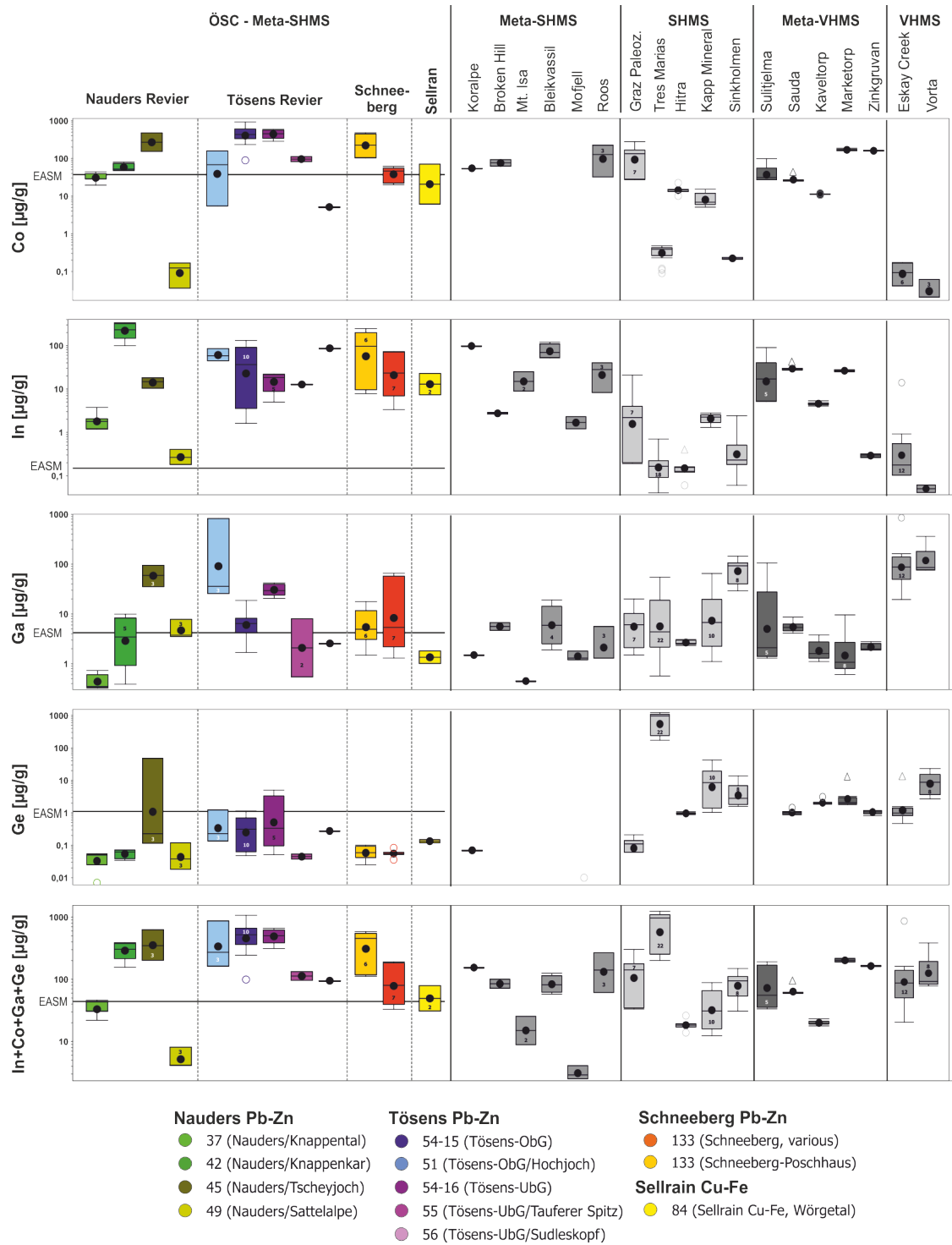


Abbildung 45: Box-and-whisker sum of High-Tech metals for sphalerite chemistry



## Fazit mit Blick auf Rohstoffpotential, Geometallurgie und Exploration

Die Vorkommen und Lagerstätten in der südlichen Pb-Zn Domäne des ÖSK sind im Vergleich zu anderen ostalpinen Zn-Pb Lagerstätten, angereichert an In, Ag, Ga und Co, und abgereichert an As.

Angesichts der niemals durchgeführten modernen Exploration in den meisten Lokalitäten (außer Schneeberg) fehlen weitestgehend Ressourcendaten. Eine Abschätzung des Rohstoffpotentials des ÖSK kann also nur qualitativ durchgeführt werden. Tabelle 16 zeigt Ressourcenabschätzungen für Bunt- und HT-Metalle für die Tösens *sensu stricto* und Schneeberg St. Martin Lagerstätten.

Der Vergleich mit wichtigen Lagerstätten ähnlichen Typs weltweit belegt, dass die (bekannte) Dimension einer Lagerstätte keinen Einfluss hat auf die Verteilung der Spurenelemente in den Erzen. Die Faktoren lithostratographischer Kontext, Proximalität zum Exhalationszentrum, metamorph-metasomatische Remobilisation und Partitionierung, aber auch Faktoren assoziiert mit der Kristallstruktur (Substitutions-Kopplung) sind entscheidend. Ein generelles Signifikanz-Ranking der Faktoren auf regionalem Maßstab ist ob der Heterogenität der Vorkommen nicht zielführend.

Aus geometallurgischer Sicht sind die Vergleiche von Sphalerit und den Ergebnissen der anderen Phasen und des Gesamtgesteins aufschlussreich. Die Elemente Cd, Hg, und In partitionieren bevorzugt in Sphalerit, Co gleichermaßen in Pyrrhotin und Sphalerit, Sn, Ge (Ag), bevorzugt in Chalkopyrit, Sb, Bi, As, (Ag) in Sulphosalzen, Ga in Silikaten, und Mn in Karbonaten und Silikaten. Galenit dürfte vor allem der Träger von Ag sein, dieses Mineral wurde hier aber nicht näher untersucht. Um die Ausbringung von bestimmten HT-Metallen zu maximieren, sollte also die gesamte Paragenese des Erzes bekannt sein. Hier ist Chalkopyrit also durchaus als wichtiges Nebenprodukt für Sn, Ge zu erachten.

Erkundungsmaßnahmen in den Revieren haben auch nach Jahrhunderten außer Tösens und Schneeberg keine nennenswerten Lagerstätten hervorgebracht. Dies ist insofern erstaunlich angesichts zahlreicher verteilter Kleinst-Vorkommen, die über das gesamte ÖSK hinweg verstreut sind. Die Anhäufungen bekannter Vorkommen in den erwähnten Revieren Tösens, Nauders, Schneeberg-Pflerschtal-Lazzachertal sind vor allem ein Resultat einer Konzentration von Erkundungsbemühungen in Bereichen, die 1. bereits früh von Funden gesegnet waren und 2. recht gut zugänglich sind im Vergleich zu den Hochgebirgsregionen im ewigen Eis im zentralen ÖSK. Aus rein geologischer Sicht spricht nichts dagegen, dass nennenswerte Lagerstätten in anderen Teilen des südlichen Pb-Zn Zone vorhanden sind: Die Einarbeitung der Sedimente in die „Schlingentektonik“ hat zur Folge, dass überall in der südlichen ÖSK Masse ähnliche marine Beckenarchitektur zu erwarten ist, allerdings ebenso schwer voraussagbar ist. Die Studie zeigt zudem, dass die metamorphe Überprägung keinen nennenswerten Effekt auf die Zn-Pb Höflichkeit, und geringe Auswirkungen auf die Ht-Metall-Partitionierung hat. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist Exploration und industrieller Bergbau im Hochgebirge zwar nur selten zu vertreten, die Pb-Zn-Domäne des ÖSK sollte aber trotzdem hinsichtlich seiner nichterschlossenen Zn, Pb, In und Co Ressourcen in den bedingt sicherungswürdigen Bestand (nach Weber 2010) von Metallvorkommen Österreichs (und Südtirol, Italien) aufgenommen werden.

Tabelle 16. Ressourcenabschätzung der Vorkommen Tösens, Nauders und Schneeberg, basierend auf den eigenen Daten der HT-Metallkonzentrationen und publizierten Daten zu möglichen Zn-Ressourcen. Der HT-Metallinhalt der Ressource wird berechnet: Anreicherungen im Sphalerit (und Chalkopyrit für Sn und Ge) multipliziert mit der durchschnittlichen Sphalerit- (bzw. Chalkopyrit)-Konzentrationen multipliziert mit dem Erzvolumen.

Vorkommen	Tonnage	Zn	Pb	primär in Sphalerit		verteilt	in Sulphosalzen	Quelle
				Co	In	Ga	Ge	
Tösens <i>sensu stricto</i> (ObG+UbG)	0.2 Mio t	2 %	1 %	0.18 Kt @ 450 µg/g	0.02 Kt @ 53 µg/g	0.01 Kt @ 32 µg/g (UbG)	0.06 Kt @ 138 µg/g (UbG)	Cerny und Schroll 1995
Schneeberg (St. Martin)	10 Mio t	5%*	1%*	4.35 Kt @ 87 µg/g	1.15 Kt @ 23 µg/g	0.24 Kt @ 4.8 µg/g	0.003 Kt @ 0.06 µg/g	Baumgarten et al. 2013, * eigene Abschätzung des Verhältnisses

## Literatur

- Aitchison J (1984) The statistical analysis of geochemical compositions. *Journal of the International Association for Mathematical Geology* 16(6):531-564
- Alirezai S, Cameron EM (2001) Variations of sulfur isotopes in metamorphic rocks from Bamble Sector, southern Norway: a laser probe study. *Chemical Geology* 181(1):23-45
- Angerer T, Duuring P, Hagemann SG, Thorne W, McCuaig TC (2014) A mineral system approach to iron ore in Archaean and Palaeoproterozoic BIF of Western Australia. Geological Society, London, Special Publications 393: 81-115. doi:10.1144/sp393.11
- Artoli G, Baumgarten B, Marelli M, Giussani B, Recchia S, Nimis P, Giunti I, Angelini I, Omenetto P (2008) Chemical and isotopic tracers in Alpine copper deposits: geochemical links between mines and metal. *Geo Alp* 5:139-148
- Barton Jr P, Bethke PM (1987) Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. *American Mineralogist* 72(5-6):451-467
- Bauer ME, Seifert T, Burisch M, Krause J, Richter N, Gutzmer JJMD (2019) Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite. 54(2):175-192
- Baumgarten B, Folie K, Stedingk K (1998) Auf den Spuren der Knappen: Bergbau und Mineralien in Südtirol. Tappeiner,
- Belissant R, Boiron M-C, Luais B, Cathelineau M (2014) LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac–Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126:518-540
- Bente K, Doering T (1993) Solid-state diffusion in sphalerites: an experimental verification of the. *European Journal of Mineralogy*:465-478
- Beyssac O, Goffé B, Chopin C, Rouzaud JJJomG (2002) Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. 20(9):859-871
- Bortnikov N, Genkin A, Dobrovol'Skaya M, Muravitskaya G, Filimonova A (1991) The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite; exsolution, coprecipitation, or "disease"? *Economic Geology* 86(5):1070-1082
- Broekmans M, Nijland TG, Jansen JBH (1994) Are stable isotopic trends in amphibolite to granulite facies transitions metamorphic or diagenetic?—An answer for the Arendal Area (Bamble Sector, southeastern Norway) from Mid-Proterozoic carbon-bearing rocks. *American Journal of Science* 294(9):1135-1165
- Campbell NA (1980) Robust procedures in multivariate analysis I: Robust covariance estimation. *Applied statistics*:231-237
- Cerny I, Schroll E (1995) Heimische Vorräte an Spezialmetallen (Ga, In, Tl, Ge, Se, Te und Cd) in Blei-Zink- und anderen Erzen. *Arch f Lagerst Forsch Geol BA* 18:5-33
- Chen W, Zhang J, Ardell A, Dunn BJMRB (1988) Solid-state phase equilibria in the ZnS-CdS system. 23(11):1667-1673
- Clark AH (1970) Alpha-arsenic sulfide, from Mina Alacrán, Pampa Larga, Chile. *American Mineralogist* 55(7-8):1338-1344
- Clark JL, Fayek M, Slack JF, Anderson VM, Ayuso RA, Ridley WI, Leach DL, Kelley KD, Johnson CA (2004) Textural, Compositional, and Sulfur Isotope Variations of Sulfide Minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag Deposits, Brooks Range, Alaska: Implications for Ore Formation. *Economic Geology* 99(7):1509-1532. doi:10.2113/gsecongeo.99.7.1509 %J *Economic Geology*
- Cook NJ, Ciobanu CL, George LL, Crowe B, Wade BP (2014) Trace Element Distributions in Sulphides: Progress, Problems and Perspectives. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 88(s2):1444-1446. doi:10.1111/1755-6724.12382\_3
- Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(16):4761-4791
- Davies JF, Prevec SA, Whitehead RE, Jackson SE (1998) Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn–Pb deposit, Cuba. *Chemical Geology* 144(1–2):99-119.
- Ebner F (1998) Metallogene im Norischen Composite Terrane der Ostalpen. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft* 91:117-126
- Förster H (1966) Die Genese der Blei-Zink-Erzlagerstätte Schneeberg in Südtirol und die geologische Stellung des Schneeberger Gesteinszuges. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 105:262-291
- Frank W, Hoinkes G, Purtscheller F, Thöni MJGotEA (1987) The Austroalpine unit west of the Hohe Tauern: The Ötztal-Stubai complex as an example for the eoalpine metamorphic evolution. 179-225
- Franklin J, Gibson H, Jonasson I, Galley AJEG (2005) Volcanogenic massive sulfide deposits. 100(Anniversary volume):523-560
- Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J (2016) Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*
- Frizzo P, Mills J, Visona D (1982) Ore petrology and metamorphic history of Zn-Pb ores, Monteneve, Tyrol,

- N. Italy. *Mineralium Deposita* 17(3):333-347
- George L, Cook NJ, Ciobanu CL (2015a) Trace Element Partitioning between Co-Existing Sphalerite, Galena and Chalcopyrite. In: et al, *Mineral Resources in a Sustainable World, 13th Biennial SGA Meeting, Nancy, France, Proceedings, vol.*, pp 737-740
- George L, Cook NJ, Cristiana L, Wade BP (2015b) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist* 100(2-3):548-569
- George LL, Cook NJ, Ciobanu CL (2016) Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite–galena–chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews* 77:97-116
- Goodfellow W, Lydon JJMdoCA somdt, district metallogeny, the evolution of geological provinces,, exploration methods: Geological Association of Canada MDD, Special Publication (2007) Sedimentary exhalative (SEDEX) deposits. 5:163-183
- Gottesmann W, Kampe AJCdE-G (2007) Zn/Cd ratios in calcsilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. 67(4):323-328
- Graeser S (1969) Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 24(2):156-163. doi:10.1007/bf00376888
- Graf JL (1977) Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks. *Economic Geology* 72(4):527-548. doi:10.2113/gsecongeo.72.4.527 %J Economic Geology
- Grammatikopoulos TA, Valeyev O, Roth T (2006) Compositional variation in Hg-bearing sphalerite from the polymetallic Eskay Creek deposit, British Columbia, Canada. *Geochemistry* 66(4):307-314.
- Grunsky EC (2010) The interpretation of geochemical survey data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 10(1):27-74
- Günther D, Heinrich CA (1999) Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14(9):1363-1368
- Hagemann SG, Cassidy KF (2000) Archean orogenic lode gold deposits. *Society of Economic Geologists Reviews* 13:9-68
- Hamilton JJGACSP (1982) Geology of the Sullivan orebody, Kimberley, BC, Canada. *Precambrian Sulphide Deposits*. 25:597-665
- Henjes-Kunst E (2014) The Pb-Zn Deposits in the Drau Range (Eastern Alps, Austria/Slovenia): A Multi-analytical Research Approach for Investigation of the Ore-Forming Mechanisms. *Montanuniversität Leoben*
- Hoatson DM, Jaireth S, Mieziotis Y (2011) The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources. In, vol. *Geoscience Australia*, 204 p.,
- Hoinkes G, Koller F, Rantitsch G, Dachs E, Hock V, Neubauer F, Schuster RJSMuPM (1999) Alpine metamorphism of the Eastern Alps. 79(1):155-181
- Hoinkes G, Kostner A, Thöni M (1991a) Petrologic constraints for Eoalpine eclogite facies metamorphism in the Austroalpine Ötztal Basement. *Mineralogy and Petrology* 43(4):237-254
- Hoinkes G, Kostner A, Thöni MJM, Petrology (1991b) Petrologic constraints for eoalpine eclogite facies metamorphism in the Austroalpine Oetztal basement. 43(4):237-254
- Hoinkes G, Purtscheller F, Tessadri RJGPM (1982) Polymetamorphose im Ostalpin westlich der Tauern (Ötztaler Masse, Schneeberger Zug, Brennermesozoikum). 12(5):95-113
- Hoinkes G, Thöni M (1993) Evolution of the Ötztal-Stubai, Scarl-Campo and Ulten basement units. In: *Pre-mesozoic geology in the Alps*, vol. Springer, pp 485-494
- Hoinkes G, Thöni M, Lichem C, Bernhard F, Kaindl R, Schweigl J, Tropper P, Cosca M (1997) Metagranitoids and associated metasediments as indicators for the pre-Alpine magmatic and metamorphic evolution of the western Austroalpine Ötztal Basement (Kaunertal, Tirol). *Schweiz Mineral Petrogr Mitt* 77:299-314
- Hoinkes GJTmupM (1973) Die Anatexis des Winnebachgranites (Ötztaler Alpen, Österreich) am Beispiel eines Aufschlusses. 20(3):225-239
- Huston DL, Sie SH, Both RA, Suter GF, Cooke DR (1995) Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology* 90(5):1167-1196. doi:10.2113/gsecongeo.90.5.1167 %J Economic Geology
- Jochum KP, Nohl U, Herwig K, Lammel E, Stoll B, Hofmann AW (2005) GeoReM: a new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29(3):333-338
- Johan Z (1988) Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with Copper. *Mineralogy and Petrology* 39(3):211-229. doi:10.1007/bf01163036
- Keith M, Haase KM, Schwarz-Schampera U, Klemd R, Petersen S, Bach W (2014) Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents. *Geology* 42(8):699-702. doi:10.1130/g35655.1

- Kojima S (1990) A coprecipitation experiment on intimate association of sphalerite and chalcopyrite and its bearings on the genesis of Kuroko ores. *Mining Geology* 40(221):147-158
- Krämer V, Hirth H, Hofherr M, Trah HP (1987) Phase studies in the systems  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{ZnS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Thermochim Acta* 112(1):88-94.
- Kullerud G (1953) The FeS-ZnS system, a geological thermometer. John, Griegs boktrykkeri
- Large RR, Bull SW, Winefield PR (2001) Carbon and oxygen isotope halo in carbonates related to the McArthur River (HYC) Zn-Pb-Ag deposit, north Australia: Implications for sedimentation, ore genesis, and mineral exploration. *Economic Geology* 96(7):1567-1593
- Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, Large Ross R, Garven G, Allen CR (2005) Sediment-hosted Pb-Zn Deposits: a global perspective. *Economic Geology* 100:561-608
- Lockington JA, Cook NJ, Ciobanu CL (2014) Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineralogy and Petrology* 108(6):873-890
- Lottermoser BG (1992) Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews* 7(1):25-41.
- Ma G, Beaudoin G, Qi S, Li Y (2004) Geology and geochemistry of the Changba SEDEX Pb-Zn deposit, Qinling orogenic belt, China. *Mineralium Deposita* 39(3):380-395. doi:10.1007/s00126-004-0416-1
- Mair V, Vavtar F, Schölzhorn H, Schölzhorn D (2007) Der Blei-Zink-Erzbergbau am Schneeberg, Südtirol. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* 153:145-180
- McArthur J, Howarth R, Shields GJTgts (2012) Strontium isotope stratigraphy. 1:127-144
- McCuaig TC, Beresford S, Hronsky J (2010) Translating the mineral systems approach into an effective exploration targeting system. *Ore Geology Reviews* 38(3):128-138
- McLennan SM (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews of Mineralogy* 21:169-200
- Melcher F, Onuk P (2018) Identifikation und Klassifizierung potentieller Hochtechnologie-Metall Ressourcen in ostalpinen Blei-Zinklagerstätten, Endbericht, Referenznummer: W07:710/2015/001. In, vol. Montanuniversität Leoben, p 48
- Miller C, Thöni M (1995) Origin of eclogites from the Austroalpine Ötztal basement (Tirol, Austria): geochemistry and Sm/Nd vs. Rb/Sr isotope systematics. *Chemical Geology* 122(1):199-225.
- Mizuta T (1988) Interdiffusion rate of zinc and iron in natural sphalerite. *Economic Geology* 83(6):1205-1220
- Mizuta T, Scott SD (1997) Kinetics of iron depletion near pyrrhotite and chalcopyrite inclusions in sphalerite; the sphalerite speedometer. *Economic Geology* 92(7-8):772-783
- Möller P, Schulz S, Jacob KJCG (1980) Formation of fluorite in sedimentary basins. 31:97-117
- Nagase T, Kojima S (1997) An SEM examination of the chalcopyrite disease texture and its genetic implications. *Mineralogical Magazine* 61(1):89-97
- Niggli M (1987) Geochemische Untersuchungen metamorpher Pb-Zn-Lagerstätten und ihrer Nebengesteine. Diss. Naturwiss. ETH Zürich, Nr. 8404, 1987. Ref.: V. Köppel; Korref.: M. Grünenfelder; Korref.: L. Brigo
- Ono S, Hirai K, Matsueda H, Kabashima T (2004) Polymetallic Mineralization at the Suttu Vein-type Deposit, Southwestern Hokkaido, Japan. *Resource Geology* 54(4):453-464. doi:10.1111/j.1751-3928.2004.tb00221.x
- Onuk P, Melcher F, Mertz-Kraus R, Gäbler HE, Goldmann S (2016) Development of a Matrix-Matched Sphalerite Reference Material (MUL-ZnS-1) for Calibration of In Situ Trace Element Measurements by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*
- Orberger B, Pasava J, Paul Gallien J, Daudin L, Trocellier P (2003) Se, As, Mo, Ag, Cd, In, Sb, Pt, Au, Tl, Re traces in biogenic and abiogenic sulfides from Black Shales (Selwyn Basin, Yukon territories, Canada): A nuclear microprobe study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 210:441-448.
- Pagel H (1975) Zur Erzführung und Geochemie in den neuerschlossenen Teilen der Blei-Zinkerzlagerstätte Schneeberg/Monteneve in Südtirol/Alto Adige (N-Italien).
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J, Hergt J (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26(12):2508-2518
- Patrick RA, Mosselmans JFW, Charnock JMJEJoM (1998) An X-ray absorption study of doped sphalerites. 239-250
- Pirajno F (2008) Hydrothermal processes and mineral systems. Springer Science & Business Media,
- Purtscheller FJTmupM (1969) Petrographische Untersuchungen an Alumosilikatgneisen des Ötztaler-Stubaier Altkristallins. 13(1):35-54
- Qian ZJJoG (1987) Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. 6(2):177-190
- Radtke AS, Taylor CM (1969) Micromineralogy of silver-bearing sphalerite from Flat river, Missouri. *Economic Geology* 64(3):306-318. doi:10.2113/gsecongeo.64.3.306 %J Economic Geology

- Ramdohr P (1980) The ore minerals and their intergrowths, 2nd edn. International Series in Earth Sciences 35. In, vol. London: Pergamon Press,
- Sangster DFJMD (2002) The role of dense brines in the formation of vent-distal sedimentary-exhalative (SEDEX) lead-zinc deposits: field and laboratory evidence. 37(2):149-157
- Saupe F (1990) Geology of the Almaden mercury deposit, Province of Ciudad Real, Spain. *Economic Geology* 85(3):482-510. doi:10.2113/gsecongeo.85.3.482 %J Economic Geology
- Schmitz N (1974) Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Pflerschtals. *Geologische Rundschau* 63(1):148-165
- Schroll E (1955) über das Vorkommen einiger Spurenmetalle in Blei-Zink-Erzen der ostalpinen Metallprovinz. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* 5(3):183-208
- Schwartz MOJIGR (2000) Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element. 42(5):445-469
- Setti M, Marinoni L, Lopez-Galindo A (2004) Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Ross Sea, Antarctica. In, vol. De Gruyter,
- Shannon R (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32(5):751-767. doi:doi:10.1107/S0567739476001551
- Sinclair WD (2014) Electronic Metals (In, Ge and Ga): Present and Future Resources. *Acta Geologica Sinica (English Edition)* 88(s2):463-465
- Sombuthawee C, Bonsall SB, Hummel FA (1978) Phase equilibria in the systems ZnS-MnS, ZnS-CuInS<sub>2</sub>, and MnS-CuInS<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 25(4):391-399. cims (2003) Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. 17(9):1004-1006
- Stanton RL, Willey HG (1971) Recrystallization Softening and Hardening in Sphalerite and Galena. *Economic Geology* 66(8):1232-&
- Sugaki A, Kitakaze A, Kojima S (1987) Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications. *Mineralium Deposita* 22(1):26-32
- Tauson VJGI (1977) Phase relationships and structural features of ZnS-CdS mixed crystals. 14:11-22
- Taylor SR, McLennan SM (1985) *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh
- Thöni MJJdgB (1981) Degree and evolution of the Alpine metamorphism in the Austroalpine unit W of the Hohe Tauern in the light of K/Ar and Rb/Sr age determinations on micas. 124(1):111-174
- Thöny WF, Tropper P, Schennach F, Krenn E, Finger F, Kaindl R, Bernhard F, Hoinkes GJSJoG (2008) The metamorphic evolution of migmatites from the Ötztal Complex (Tyrol, Austria) and constraints on the timing of the pre-Variscan high-T event in the Eastern Alps. 101(1):111-126
- Toulmin III P, Barton Jr P, Wiggins LJAM (1991) Commentary on the sphalerite geobarometer. 76(5-6):1038-1051
- Tropper P, Hoinkes GJM, Petrology (1996) Geothermobarometry of Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-bearing metapelites in the western Austroalpine Ötztal-basement. 58(3-4):145-170
- Tropper P, Recheis A (2003a) Garnet zoning as a window into the metamorphic evolution of a crystalline complex: the northern and central Austroalpine Ötztal-Complex as a polymorphic example. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft* 94:27-53
- Tropper P, Recheis AJMdÖGG (2003b) Garnet zoning as a window into the metamorphic evolution of a crystalline complex: the northern and central Austroalpine Ötztal-Complex as a polymorphic example. 94:27-53
- Turner R, Leitch C, Ross K, Höy TJTgeotSd, British Columbia. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division (2000) District-scale alteration associated with the Sullivan deposit, British Columbia, Canada.408-439
- Ungerank D, Holzmann J (2011)
- Ungerank D, Schölzhorn D, Tropper P (2012) Der Schneeberger grubenkörper in 3D: ein beitrag zur geneSe und neue erkenntniSSe zur Lagerung Der pb-zn LagerStätte Schneeberg (ötztal-Stubai-kristallin, Südtirol, italien). *Geo Alp* 9:30-47
- Unterwurzacher M, Obojes UJAJoES (2012) WHITE MARBLE FROM LAAS (LASA), SOUTH TYROL-ITS OCCURRENCE, USE AND PETROGRAPHIC-ISOTOPICAL CHARACTERISATION. 105(3)
- Van Achterbergh E, Ryan C, Griffin WJMRL (2000) GLITTER (version 3.0, on-line interactive data reduction for LA-ICPMS).
- Vaughan DJ, Craig JR (1978) *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambr. Univ. Press, Cambridge, United Kingdom
- Vavtar F (1986) Das Zinn-Kupfer-Erzvorkommen am Glücksgrat (Stubai-Kristallin). *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* 35(4):287-298
- Vavtar F (1988) Die Erzanreicherungen im Nordtiroler Stubai-, Ötztal-und Silvrettakristallin. In: *Arch f Lagerstforsch Geol B-A*, 9, vol 9. pp 103-153
- Weber L (1997) *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs: Erläuterungen zur metallogenetischen Karte von Österreich 1: 500 000 unter Einbeziehung der Indust-*

- riemineraler und Energierohstoffe. Geologische Bundesanstalt,  
Weber L (2010) Der Österreichische Rohstoffplan - Archiv für Lagerstättenforschung, 26. Geol. B.-A., Wien
- Wilson S, Ridley W, Koenig A (2002) Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17(4):406-409
- Wu P, Kershaw R, Dwight K, Wold A (1989) Growth and characterization of nickel-doped ZnS single crystals. *Materials Research Bulletin* 24(1):49-53.
- Wyborn LAI, Heinrich CA, Jaques AL (1994) Australian Proterozoic mineral systems: essential ingredients and mappable criteria. In, vol. Australian Institute of Mining and Metallurgy Annual Conference, Melbourne, Proceedings, pp 109-115
- Xuexin S, Qingsheng X, Yuemin G, Xueying M, Hong O (1997) REE Geochemistry of VMS and SEDEX Ores in China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)* 71(3):263-272
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Yuping L, Qian Z, Tiegeng L, Wei G, Yulong Y, Danyushevskiy L (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews* 39(4):188-217
- Zhou D, Chang T, Davis JC (1983) Dual extraction of R-mode and Q-mode factor solutions. *Journal of the International Association for Mathematical Geology* 15(5):581-606

## Anhang

### A1 (digital): Probeninformation und Daten

- A1.1: Probensatz mit Detailinformationen (ÖSC-project samples.xlsx)
- A1.2: Datensatz der Laserablation-ICPMS, Sphalerite (Excel Datei)
- A1.3: Datensatz der Laserablation-ICPMS, Chalkopyrite (Excel Datei)
- A1.4: Datensatz der Laserablation-ICPMS, Pyrrhotine (siehe MSC Albin Volgger)
- A1.5: Datensatz der Laserablation-ICPMS, Silikate (Excel Datei)
- A1.6: Datensatz der Gesamtgesteinsgeochemie (Excel Datei)
- A1.7: PCA Daten

### A2: Spezielle Untersuchungen: Sphalerit-Quantifizierungstests mit $\mu$ RFA

### A3 (digital): Masterarbeit Gasteiger und Volgger (Geochemische und petrologische Untersuchungen in der Pb-Zn Lagerstätte Schneeberg im Bereich des Poschhausstollens, Ridnaun, Südtirol)

- A3.1 Masterarbeit Gasteiger und Volgger.pdf

### A4 (digital): Konferenzbeiträge und Presseschau

- A4.1 Angerer et al 2016\_GeoTirol-Abstract.pdf
- A4.2 Angerer et al 2016\_GeoTirol-Poster.pdf
- A4.3 Angerer et al 2017\_GBA ATA-Abstract.pdf
- A4.4 Angerer et al 2017\_GBA ATA -Poster.pdf
- A4.5 Angerer et al 2017\_Goldschmidt-Abstract.pdf
- A4.6 Angerer et al 2017\_Goldschmidt-Poster.pdf
- A4.7 Angerer et al 2017\_MinPet-Abstract.pdf
- A4.8 Angerer et al 2017\_MinPet-Poster.pdf
- A4.9 Angerer et al 2019\_SGA-Abstract.pdf
- A4.10 Angerer et al 2019\_GeoMünster-Abstract.pdf
- A4.11 Angerer et al 2019\_MinPet Graz.pdf
  
- A4.12 Forschung Uni Innsbruck - 01 2016\_S32-33.pdf
- A4.13 Die Presse - 5.11.206.pdf
- A4.14 Dolomiten - 31.12.2018.pdf

## **Anhang A2**

# **Spezielle Untersuchungen: Sphalerit-Quantifizierungstests mit $\mu$ RFA**

**Thomas Angerer und Lena Bodeving**

Institut für Petrographie und Mineralogie, Universität Innsbruck

08.7.2019



## Einführung

Das Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer ( $\mu$ RFA) des Typs M4 Tornado wurde im Rahmen des Projekts auf dessen Eignung zur Quantifizierung von Sphalerit evaluiert. Diese Tests wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Lena Bodeving durchgeführt. Dazu wurde in einem ersten Schritt das Standard-Referenz-Material (SRM) MUL-ZnS1 und in einem zweiten Schritt einige Sphalerite des Vorkommen Tösens gemessen. Daten wurden jeweils mit den SRM Werten bzw. der ermittelten Laserablationsdaten statistisch verglichen.

## Methodik

Der M4 Tornado  $\mu$ RFA ist mit einer Rhodium-Röntgenstrahlquelle ausgestattet, welche mit bis zu 50kV und 600 $\mu$ A angeregt werden kann. Mithilfe einer polykapillaren Linse kann der einfallende Röntgenstrahl auf eine Spotsize von  $\sim$ 14-100  $\mu$ m (abhängig von der Wellenlänge) fokussiert werden. Die Fluoreszenzstrahlen werden mittels eines energiedispersiven Detektors XFlash<sup>®</sup> silicon drift detectors (Bruker Nano SDD 530) gezählt. Dieser Detektor besitzt eine 30mm<sup>2</sup> große sensitive Fläche mit einer Energieauflösung von <145eV (an Mangan gemessen) bei einer Countrate von 300.000 cps (an Kupfer gemessen). Gemessen wurde im Vakuum mit einem Druck von 20mbar, der mit einer Doppelmembran-Vakuumpumpe erzeugt wird. Am Computer wurde Elementkarten und Punktanalysen mithilfe der Software Bruker Esprit (Version 1.3) ausgewertet. Drei Messreihen wurden durchgeführt, generelle Messbedingung war 50 kV Spannung, 200 $\mu$ A Stromstärk, und 20mbar Vakuumdruck, was den Kalibrations-Standardbedingungen entspricht. Die Quantifizierung erfolgt mit einem standardlosen Fundamentaparameter-Ansatz nach der Sherman Gleichung.

Messreihe 1: Punkanalyse des MUL-ZnS1 mit verschiedenen Aquisitionszeiten (10sec bis 1800sec), um die Präzision in Abhängigkeit von der Aquisitionszeit zu testen. Die Instrumentenpräzision (in 3-Sigma) wurde erfasst.

Messreihe 2: Neun beliebige Punkte des MUL-ZnS1, um die Richtigkeit der  $\mu$ RFA-Messungen zu testen. Die mittlere Richtigkeit wurde mit dem Durchschnitt der Analysen und dem Referenzwert (Onuk et al. 2016) errechnet. Die Quantifizierungsprotokoll in der Bruker-software ermöglicht Variationen in der Berechnung des Spektralen Untergrunds, da diese Auswirkungen auf die Resultate haben, wurden mehrere Untergrundberechnungen (sogenannte Zyklen) verglichen. Die Richtigkeit (Accuracy) wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Acc [\%]} = (C_{\mu\text{XRF}} - C_{\text{SRM}}) / C_{\text{SRM}} * 100, \quad \text{wobei C die Konzentration des Elements ist.}$$

Messreihe 3: jeweils 10 Punkte die den Orten der Laserspots gleichen, in 18 Tösens Proben um die Richtigkeit der  $\mu$ RFA zu testen. Es wurden die jeweiligen Medianen der 10 Punktmessungen (Laserablation und  $\mu$ RFA) ermittelt und dann die mittlere Richtigkeit errechnet.

## Ergebnisse

### Messreihe 1: Präzision bei verschiedenen Aquisitionszeiten

Die Ergebnisse der Messreihe ist in Abbildung 1 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass sich mit Zunahme der Messzeit ein positiver Effekt in der Präzision des Instruments ergibt. Es ist nicht von der Konzentration des Elements abhängig, wann in etwa die Sättigungszeit eintritt, also die Zeit ab der der Fehlers sich nicht mehr signifikant ändert. So sinkt z.B. der Fehler von Schwefel (29 Gew.%) kontinuierlich herab, bis ab 300sec keine Änderung mehr sichtbar ist. Andererseits ist für das Spurenelement Ni (47 ppm) schon bereits ab 30sec eine Sättigung eingetreten, was allerdings mit der sehr geringen Konzentration zu tun hat. Dieses Element ist nicht quantifizierbar (siehe unten). Im Allgemeinen lässt sich zusammenfassen, dass eine Messdauer von 1000 sec zu bevorzugen ist, wenn der Instrumentenfehler gering gehalten werden muss. Eine Messdauer von 300 sec (5 min) sollte allerdings für die Hauptelemente Zn, S, Fe, Cd völlig ausreichen.

### Messreihe 2: Richtigkeit der $\mu$ RFA bei MUL-ZnS1

Die mittlere Richtigkeiten und die Abweichungen, die mit der Präzision der Messergebnisse zusammenhängen, ist in Abbildung 1a für 300 Untergrundzyklen dargestellt. Es zeigt sich, dass für die Hauptele-

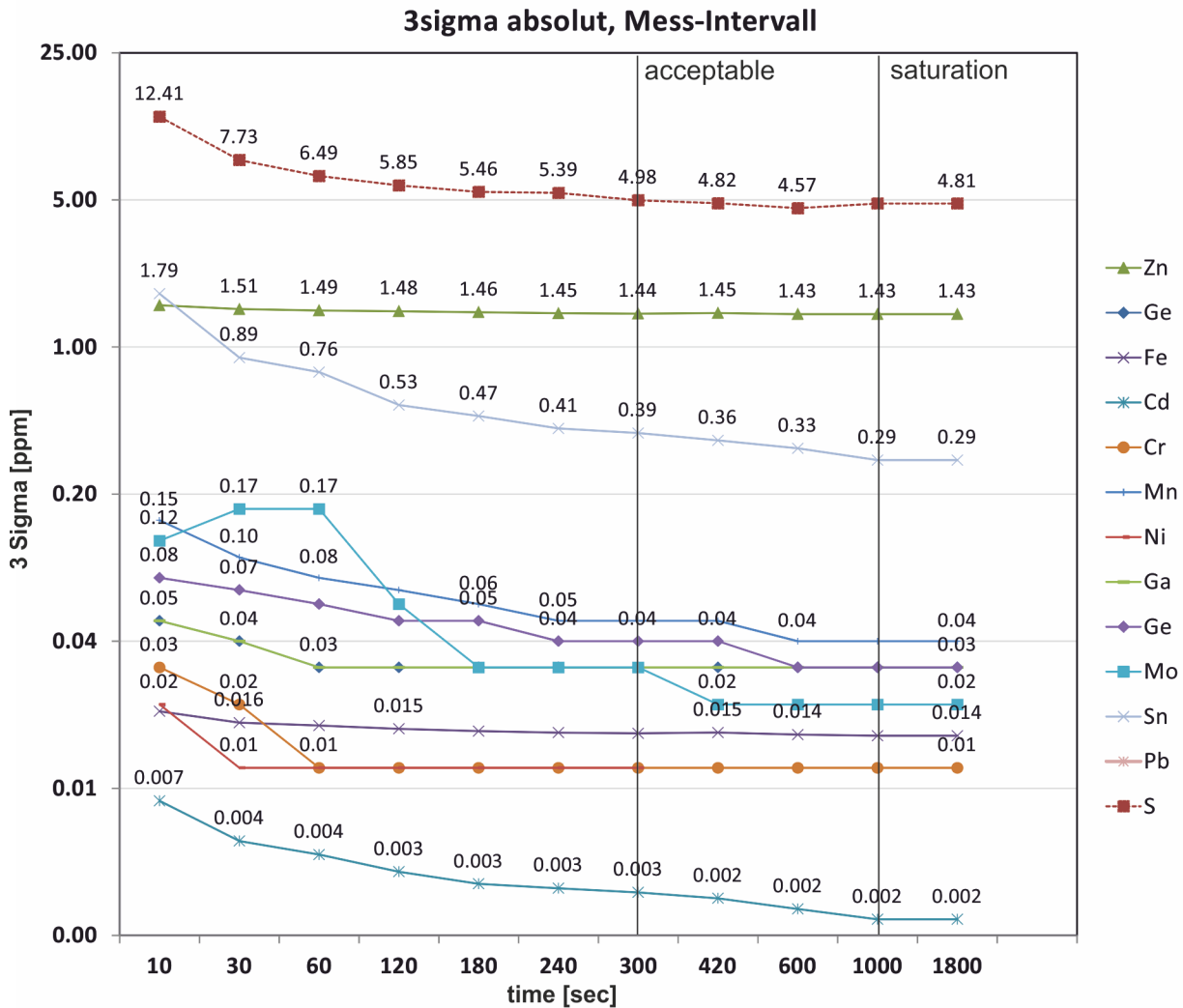


Abbildung 1:  $\mu$ RFA-Test; Messreihe 1: Aquisitionsintervalltest, dargestellt ist der Instrumenten-Fehler in 3 Sigma in Abhängigkeit von der Messdauer.

mente Zn, S, Fe, aber auch für die Spuren Cr, Mn und Pb akzeptable Richtigkeiten (<10%) mit recht hohen Präzision wiedergegeben wurden. Cadmium und Cu zeigen systematische Abweichungen nach zu hohen Werten, obwohl die Präzision hoch ist. Andere Spuren zeigen sehr geringe Präzisionen, und demzufolge auch keine akzeptablen Richtigkeiten. Dies liegt vor allem an der komplizierten Zusammensetzung des Standards, bei dem die vielen Elemente miteinander interferieren und die Fundamentalparametrik überfordert ist. Die Elemente V, Ni, As, Mo, Tl sind gar nicht quantifizierbar und teilweise auch nicht nachweisbar, da ihre Konzentrationen im MUL-ZnS1 zwischen 11 und 66 ppm liegen (Tabelle 1). Gallium in Sphalerit ist mit der  $\mu$ RFA nicht zu quantifizieren, da hier eine gravierende Interferenz-Problematik mit der extrem hohen Zn-K $\alpha$  Linie vorliegt. Bei verschiedenen Untergrundberechnungs-Zyklen (60, 100, 200, 300, 400) ergeben sich Vor- und Nachteile für einzelne Elemente (Abbildung 2b). Generell wurde 60 und 300 Zyklen, je nach Element, als die beiden bevorzugten Untergrundberechnungen ermittelt. Diese sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

### Messreihe 3: Richtigkeit der $\mu$ RFA bei 18 Tösens Proben

Der Daten-Vergleich an Sphaleriten der Tösens Proben zeigt eine generell mäßige Reproduzierbarkeit der Laserablation mittels  $\mu$ RFA (Abbildung 3). Die Daten von Fe, Cd, Mn, Cu, Co, Hg, In, und Pb wurden herangezogen, alle anderen Elemente, die mit Laserablation gemessen wurden, zeigten generell zu geringe Konzentrationen für die  $\mu$ RFA. Die Hauptelemente Fe und Cd sind trotz relativ hoher Konzentration von 4 bis 6 Gew.%, bzw. 1300 bis 2400 ppm nur auf ~10-20 % Genauigkeit zu bestimmen, was vergleichbar ist mit den Ergebnissen vom MUL-ZnS1 Standard. Für die anderen Elemente zeigt sich, dass mit Anstieg der Konzentration zwar die Richtigkeit besser wird, jedoch nie besser als mehrere 10er %. Dies liegt aller-

dings nicht nur an den generell geringen Konzentrationen im Vergleich zum MUL-ZnS1 Standard, sondern auch an der natürlichen hohen Konzentrations-Varianz in der Probe. Gerade Cu zeigt durch die örtliche Cu-Krankheit eine sehr hohe Streuung auch in den Laserablations-Daten. Das gleiche gilt für Mn, dass durch Karbonat-Einschlüsse stark variiert. Aus diesen Gründen ist zu schlussfolgern, dass die Minimalwerte als realistischste herangezogen werden. Die zusammenfassende Reproduzierbarkeit ist in Tabelle 1 gelistet.

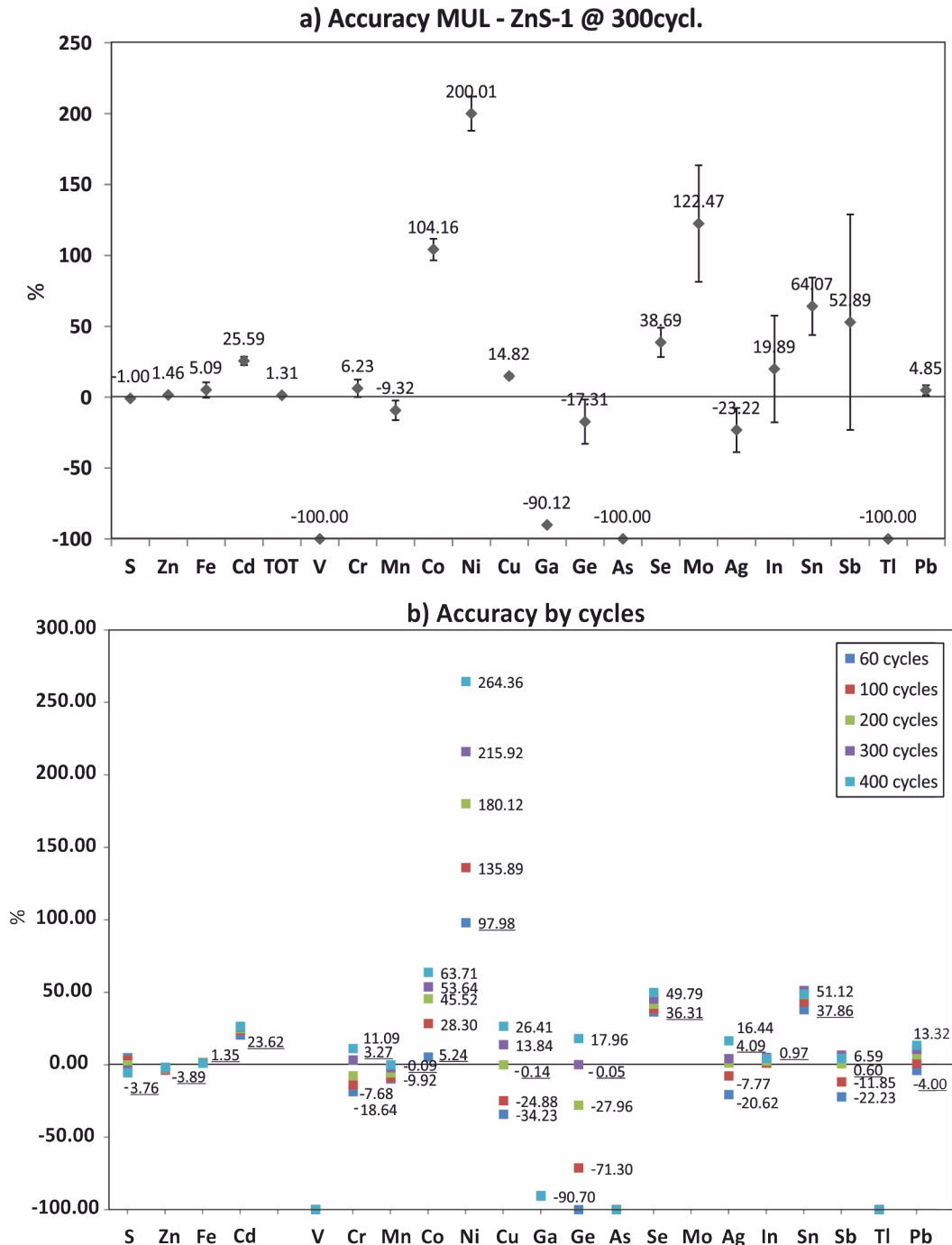


Abbildung 2:  $\mu$ RFA-Test; Messreihe 2: (a) Richtigkeiten und die Abweichungen für 300 Untergrundzyklen; (b) Richtigkeiten bei diversen Untergrundzyklen zum Vergleich.

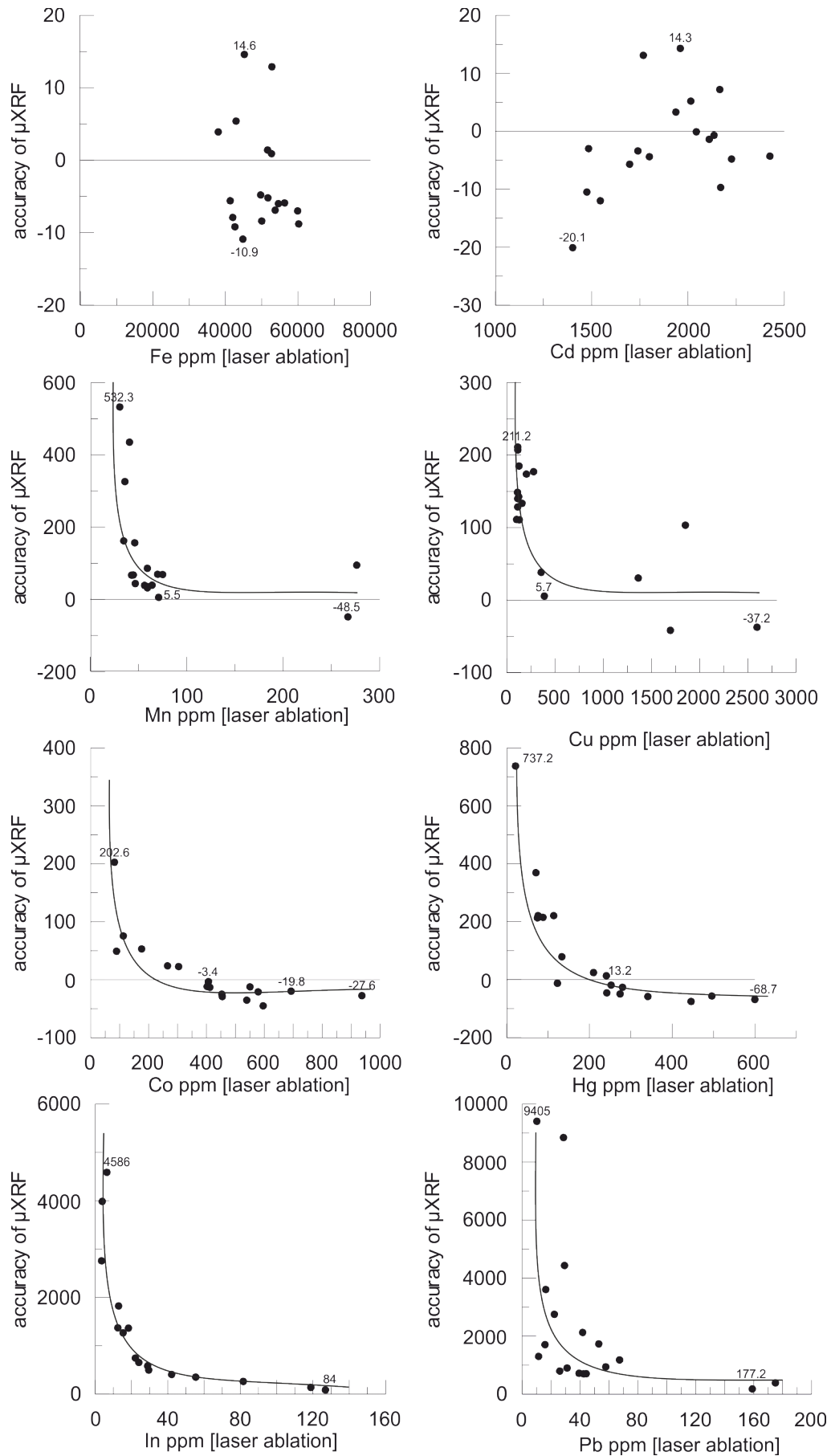


Abbildung 3: Ergebnisse des μRFA-Tests an 18 Tösens-Proben.

Tabelle 1: Ergebnisse des  $\mu$ RFA-Tests an MUL-ZnS1

element	Reference value*			$\mu$ XRF, 60cycles, 9 analyses			$\mu$ XR, 300cycles, 9 analyses			suggested cycles	reproducibility (Acc.) MUL-ZnS1	reproducibility (Acc.) Tösens Sphalerite
	REF	1sigma	X-ray series	avg	1sigma	Acc.%	avg	1sigma	Acc.%			
S	wt.% 29.31	0.85	K	31.65	0.24	8.0	29.02	0.21	-1.0	300	high (<5%)	n.a.
Zn	wt.% 58.55	1.46	K	58.3	0.45	-0.4	59.41	0.46	1.5	60	high (<5%)	n.a.
Fe	wt.% 5.58	0.14	K	5.87	0.3	5.2	5.86	0.3	5.0	300	high (<5%)	moderate (<25%)
Cd	wt.% 1.14	0.02	K	1.35	0.03	18.4	1.43	0.03	25.4	60	moderate (<25%)	moderate (<25%)
TOT	wt.% 95.35			97.81			96.6				(good)	n.d.
Hg	n.a.	n.a.	n.a.	K	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n.d.	ppm
V	ppm 52	3.13	K	b.d.l.			b.d.l.				? (< L.o.D.)	? (< L.o.D.)
Cr	ppm 128	3.83	K	108	6.62	-15.6	135.78	7.96	6.1	300	high (<10%)	? (< L.o.D.)
Mn	ppm 611	42.74	K	502.44	39.9	-17.8	553.67	42.4	-9.4	300	high (<10%)	high (<10%) at <100 ppm moderate (<25%) at 200- 1000 ppm
Co	ppm 308	7.7	K	478.44	20.59	55.3	628.56	23.52	104.1	60	low (>25%)	1000 ppm
Ni	ppm 47	1.99	K	82.33	5.4	75.2	142.44	5.76	203.1		? (< L.o.D.)	(< L.o.D.)
Cu	ppm 994	25.85	K	628	12.23	-36.8	1141.78	14.6	14.9	300	moderate (<25%) none (interference Zn)	moderate (<25%) at 400 ppm
Ga	ppm 602	13.84	K	58.44	0.5	-90.3	59.44	0.5	-90.1			none (interference Zn)
Ge	ppm 505	32.34	K	b.d.l.			417.78	79.14	-17.3	300	moderate (<25%)	? (< L.o.D.)
As	ppm 66	3.3	K	b.d.l.			b.d.l.				? (< L.o.D.)	? (< L.o.D.)
Se	ppm 200	2	K	244.22	21.76	22.1	277.78	20.83	38.9	60	moderate (<25%)	? (< L.o.D.)
Mo	ppm 60	5.39	K	b.d.l.			127.14	24.58	111.9		? (< L.o.D.)	? (< L.o.D.)
Ag	ppm 607	18.22	K	230.11	79.38	-62.1	466.22	94.57	-23.2		? (low precision)	? (< L.o.D.)
In	ppm 515	13.91	K	555.22	253.77	7.8	683.13	193.23	32.6		? (low precision)	qualitative (>50%) at 130 ppm
Sn	ppm 1048	83.85	K	1503.89	259.38	43.5	1719.67	211.85	64.1		? (low precision)	? (< L.o.D.)
Sb	ppm 819	10.65	K	804.33	641.02	-1.8	1252.22	622.63	52.9		? (low precision)	? (< L.o.D.)
Tl	ppm 11	0.36	L	b.d.l.			b.d.l.				? (< L.o.D.)	? (< L.o.D.)
Pb	ppm 1149	5.74	L	1041.22	45.36	-9.4	1204.67	40.44	4.8	300	high (<10%)	qualitative (>50%) at 170 ppm

## Zusammenfassung

Zusammenfassend ergibt sich ein, je nach Fragestellung, ein teilweise enttäuschendes, teilweise positives Bild, was den Nutzen der  $\mu$ RFA für die Quantifizierbarkeit von Sphalerit betrifft. Die Hauptelemente Zn, S, Fe lassen sich hoher Präzision bestimmen, und die Richtigkeit ist zufriedenstellend. Dies lässt sich sicherlich auf andere Sulphid-Spezies übertragen. Dies bedeutet, dass die  $\mu$ RFA zumindest zur qualitativen Bestimmung von Sulphiden herangezogen werden kann, auch ist sie geeignet um die Standard-Elemente für Laserablations-Kalibration zu ermitteln, falls nicht stöchiometrische Verteilungen vorliegen (z. B. in Pyrrhotin).

Was die Spurenelementanalytik betrifft, so ist von der  $\mu$ RFA abzuraten, da die gemessenen Werte nicht unbedingt an den realen herankommen, diese oft bei weiten überragen. Eine qualitative Abschätzung ist für Konzentrationen ab 80 ppm jedoch möglich und für Konzentrationen über 200-400 ppm kann (semi-)quantifiziert werden (mit relativen Abweichungen von Laserablations-Werten zwischen 25 und 100%). Einschränkend gilt, dass die Anzahl an gemessenen Elementen nicht zu hoch sein darf, sonst ergeben sich Interferenz-Probleme (siehe MUL-ZnS1) die mit der Fundamentalparameter-Quantifizierung nicht aufgelöst werden können. Allerdings ist das MUL-ZnS1 SRM weit entfernt von realistischen Zusammensetzungen, und eine Evaluierung von Interferenzen lässt sich mit den erfassten Spektren durchführen.

## Literatur

Onuk P, Melcher F, Mertz-Kraus R, Gäbler HE, Goldmann S (2016) Development of a Matrix-Matched Sphalerite Reference Material (MUL-ZnS-1) for Calibration of In Situ Trace Element Measurements by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Geostandards and Geoanalytical Research