



Endbericht

(Referenznummer: W07:710/2017/004)

**Laser Ablation-ICP-MS Bestimmung von Spurenelementen in
Eisen- und Kupfersulfiden österreichischer Lagerstätten
Projektlaufzeit: 01.12.2017 – 30.06.2019**

Berichtersteller: Frank Melcher und Peter Onuk

Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre
Montanuniversität Leoben
Peter-Tunnerstraße 5
8700 Leoben, Österreich

Abstract

The chemical composition of Fe and Cu sulphides in Austrian base metal mineralizations has been investigated using laser ablation-ICP-MS methods. About 2300 in-situ analyses have been performed on 91 polished sections from a total of 23 mineralizations. Sample selection closely followed the precursor project (W07:710:2015/001) with mineralizations investigated in Tyrol, Salzburg, Carinthia and Styria. For these, a vast dataset already existed on the composition of Zn sulphide (sphalerite). Mineralizations comprise polymetallic (Cu-Zn-Pb±Ag) stratiform ores, polymorphic ore bodies and vein deposits in Paleozoic, low- to medium-grade metamorphosed rocks of the Subpenninic and Austroalpine nappe systems, and Zn-Pb-(pyrite) ores in Mesozoic carbonate sequences. In addition, several Cu- or pyrite-rich ores have been included in the study (Mitterberg, Hochfeld, Peitingalm, Radhausberg, Haidbach, Schwaz).

The results indicate a large compositional variability of chalcopyrite, pyrite and pyrrhotite in the Eastern Alps. The variability is also visible in genetically and spatially associated ores. Chalcopyrite in 14 ore bodies investigated carries Zn, Ag, Sn, Se, Pb and Mn as most important trace elements. Median concentrations of Ag and Sn may reach hundreds to thousands of ppm. The most Ag-rich chalcopyrite having median values >600 ppm originate from Meiselding and Drassnitz. Median concentrations of In exceed 40 ppm in ores of Walchen and Drassnitz. Concentrations of the critical metals Co, Ge and Ga are low and only exceptionally exceed the 10 ppm level.

Pyrite was analyzed in 22 mineralizations and carries Co, Ni and As as most abundant trace elements, followed by Mn, Pb, Zn and Cu. The maximum concentrations of In, Ge and Ga are only 20 ppm. The most Co and Ni enriched pyrite occurs in the Haidbach mineralization (Median 3754 ppm Co, 935 ppm Ni) associated with Ni-rich pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite. In ores of the Graz Paleozoic, Walchen and Mitterberg, median values for Co are close to 500 ppm, whereas those from many vein and carbonate-hosted ores are much lower. Pyrite from Mitterberg, Meiselding, Metnitz and some ores in the Graz Paleozoic are Ni enriched with respect to Co (e.g., Mitterberg, median 734 ppm Ni). The highest concentrations of As have been analyzed at Mitterberg, Sprinzgasse, Haidbach and Radhausberg with median concentrations exceeding 0.2 %; in many ores (e.g. in the Graz Paleozoic, Brenntal, Hochfeld, Koprein, Leogang), pyrite is poor in As. Gold concentrations in pyrite are very low; the highest median values have been determined at Radhausberg and Mitterberg to 0.37 and 0.12 ppm, respectively. Pyrrhotite was analyzed in only 6 mineralizations. Cobalt, Ni and Mn are the most relevant trace elements, followed by (low concentrations of) Se, Pb, Ag, Cu and Zn. In half of the mineralizations, Ni dominates over Co (median 5755 ppm Ni, Haidbach), whereas at Leogang, Walchen and Drassnitz Co exceeds Ni (median 250 ppm Co, Leogang). Concentrations of Ge, Ga and In usually are well below 1 ppm.

The preferential incorporation of trace elements in Fe-Cu-Zn sulphide assemblages was investigated using the already existing dataset on sphalerite chemistry. The elements Mn, Ga, Se and Cd are preferentially incorporated into sphalerite; Co, Ni into pyrite and pyrrhotite; As into pyrite; Ag and Sn into chalcopyrite. Germanium is present in sphalerite in carbonate-hosted Pb-Zn ores, and/or in chalcopyrite (Cu-rich ores), rarely in pyrite. Likewise, In may be bound to sphalerite and chalcopyrite. Antimony, Tl, Bi, Mo may be present in all sulphide minerals, albeit usually at low concentrations. The well-established temperature dependency of the sphalerite composition was used to test systematic compositional trends in accompanying sulphide minerals. There is an apparent temperature dependency of Sn/Ag and Cd/Zn ratios in chalcopyrite in the dataset, but this issue needs to be further explored. A compilation of available data, including trace elements in sulphides, sulphur and lead isotopes

and radiometric data allows conclusions on deposit type, genesis as well as metamorphic and diagenetic conditions.

The economic evaluation of the mineralizations investigated is hampered by the lack of verified reserve data. However, an attempt to evaluate the monetary value of average ores was carried out using current market prices (May 2019). The metal value ranges from 100 to 600 US\$/ton of ore, dominated by Cu and Zn. In carbonate-hosted Pb-Zn ores, 10 to 30 % of the total value may be hosted by Ge. Cobalt, Ag and In contribute to a maximum of 5 % (Co, Ag) and 1 % (In), respectively, to the total metal value; Ga does not play a role in the ores investigated. Based on some published reserve data, the total metal value may be calculated for a few mineralizations.

Zusammenfassung

Die chemische Zusammensetzung von Fe- und Cu-Sulfiden aus Buntmetallvererzungen in Österreich wurde mittels Laser Ablation-ICP-MS Methoden untersucht. Dabei wurden etwa 2300 ortsaufgelöste Spurenelementanalysen an 91 An- und Dünnschliffen aus 23 Erzkörpern durchgeführt. Die Probenauswahl orientierte sich an den im Vorgängerprojekt (W07:710:2015/001) untersuchten Vorkommen in Tirol, Salzburg, Kärnten und der Steiermark, von denen ein umfangreicher Datensatz zu Zn-Sulfiden (Sphalerit) existiert. Dabei handelt es sich um polymetallische (Cu-Zn-Pb±Ag) stratiforme Erze, polymorphe Erzkörper und Gangerzorkommen in paläozoischen niedrig- bis mittelgradig metamorphen Gesteinen der subpenninischen und ostalpinen Deckeneinheiten sowie um Pb-Zn-(Pyrit) Vorkommen in mesozoischen Karbonatgesteinen. Zusätzlich wurden einige Cu- oder Pyrit-reiche Vorkommen einbezogen (Mitterberg, Hochfeld, Peitingalm, Radhausberg, Haidbach, Schwaz).

Die Ergebnisse belegen eine große Variabilität in der Zusammensetzung von Chalkopyrit, Pyrit und Pyrrhotin im Ostalpenraum. Selbst in genetisch verwandten Vorkommen variieren die Spurenelementkonzentrationen sehr stark. Chalkopyrite aus 14 Vorkommen führen Zn, Ag, Sn, Se, Pb und Mn als wichtigste Spurenelemente; die Mediankonzentrationen von Ag und Sn können mehrere Hundert ppm bis einige Zehntelprozent erreichen. Die Ag-reichsten Chalkopyrite mit Medianwerten >600 ppm stammen aus den Vorkommen Meiselding und Drassnitz. Medianwerte für In erreichen in den Vorkommen Walchen und Drassnitz Werte >40 ppm. Die Konzentrationen der kritischen Rohstoffe Co, Ge und Ga sind dagegen niedrig und übersteigen nur in Ausnahmen die 10 ppm Marke.

Pyrite aus 22 Vorkommen führen Co, Ni und As als häufigste Spurenelemente, gefolgt von Mn, Pb, Zn und Cu. Die Konzentrationen von In, Ge und Ga erreichen maximal 20 ppm. Die Co- und Ni-reichsten Pyrite wurden im Vorkommen Haidbach (Median 3754 ppm Co, 935 ppm Ni) in Paragenese mit Ni-reichem Pyrrhotin, Pentlandit und Chalkopyrit analysiert; Co-Medianwerte in Pyrit aus Vorkommen im Grazer Paläozoikum, Walchen und Mitterberg liegen bei etwa 500 ppm, jene aus vielen Ganglagerstätten und karbonatgebundenen Pb-Zn Erzen deutlich darunter. Die Vorkommen Mitterberg, Meiselding, Metnitz und einige aus dem Grazer Paläozoikum sind an Ni gegenüber Co angereichert (z.B. Mitterberg, Median 734 ppm Ni). Höchste As-Konzentrationen wurden in Mitterberg, Sprinzgasse, Haidbach und Radhausberg analysiert (Median >0.2 %); in vielen Vorkommen (z.B. im Grazer Paläozoikum, Brenntal, Hochfeld, Koprein, Leogang) ist der Pyrit As-arm. Goldkonzentrationen in Pyriten sind niedrig; die höchsten Medianwerte wurden am Radhausberg und Mitterberg mit 0.37 bzw. 0.12 ppm gemessen. Lediglich in 6 Vorkommen wurde Pyrrhotin analysiert. Hier sind Co, Ni und Mn die einzigen relevanten Spurenelemente, gefolgt von niedrigen Konzentrationen an Se, Pb, Ag, Cu und Zn. In der Hälfte der Vorkommen ist Ni gegenüber Co dominant (Median 5755 ppm Ni,

Haidbach), während in Leogang, Walchen und Drassnitz Co überwiegt (Median 250 ppm Co, Leogang). Konzentrationen von Ge, Ga und In liegen meist deutlich unter 1 ppm.

Unter Nutzung des Sphalerit-Datensatzes können Aussagen über die Präferenz von Spurenelementen in Fe-Cu-Zn-Sulfidparagenesen getroffen werden. Die Elemente Mn, Ga, Se und Cd werden präferentiell in Sphalerit eingebaut; Co, Ni in Pyrit und Pyrrhotin; As in Pyrit; Ag und Sn im Chalkopyrit. Germanium wird in Sphalerit (karbonatgebundene Pb-Zn Erze) und/oder Chalkopyrit eingebaut (Cu-reiche Erze), selten in Pyrit. Indium ist gleichfalls entweder an Sphalerit oder an Chalkopyrit gebunden. Antimon, Tl, Bi, Mo können in allen beteiligten Sulfidphasen eingebaut werden. Die Temperaturabhängigkeit der Sphaleritzusammensetzung wurde genutzt, um systematische Trends in der Zusammensetzung von Begleitsulfiden zu testen. Es scheint eine Temperaturabhängigkeit der Sn/Ag und Cd/Zn-Verhältnisse im Chalkopyrit zu bestehen, die durch weitere Daten überprüft werden muss. Die Kompilation der verfügbaren Daten (Spurenelemente, Schwefelisotope, Bleiisotope, radiometrische Alter) erlaubt Aussagen über Lagerstättentyp, Genese und metamorphe/diagenetische Überprägung.

Eine wirtschaftliche Bewertung der untersuchten Vorkommen scheitert an fehlenden oder verifizierbaren Reservedaten. Ein Bewertungsversuch auf der Basis von Durchschnittserzzusammensetzungen und derzeitigen Marktpreisen (Mai 2019) ergibt Metallinhalte zwischen 100 und 600 US\$/Tonne Erz, die zum großen Teil auf Zn und Cu zurückzuführen sind. In karbonatgebundenen Pb-Zn Vorkommen vom Bleiberg-Typ können 10-30 % des Wertes an Ge gebunden sein. Kobalt, Ag und In tragen nur maximal 5 % (Co, Ag) bzw. 1 % (In) des Metallwertes bei; Gallium spielt keine Rolle. Auf der Basis publizierter Reservedaten kann daraus für einige Vorkommen ein Gesamtmetallwertinhalt berechnet werden.

Inhalt

Abstract	2
Zusammenfassung	3
Inhalt	5
Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis.....	8
1. Ausgangslage.....	10
2. Problemstellung	10
3. Methodik.....	12
4. Ergebnisse	15
4.1. Chalkopyrit	15
4.2. Pyrit	16
4.3. Pyrrhotin	19
5. Diskussion der Vorkommen	20
5.1. Walchen	20
5.2. Haidbachgraben	23
5.3. Hochfeld	25
5.4. Brenntal.....	26
5.5. Peitingalm	27
5.6. Sprinzgasse/Rotschopfalm	28
5.7. Radhausberg	29
5.8. Leogang	30
5.9. Mitterberg.....	32
5.10. Schwaz.....	34
5.11. Brennermesozoikum	34
5.12. Drassnitz.....	35
5.13. Koprein	36
5.14. Metnitz.....	39
5.15. Meiselding.....	40
5.16. Jauken	42
5.17. Pirkach.....	42
5.18. Grazer Paläozoikum	43
6. Diskussion.....	48
6.1. Pyrit	48
6.2. Pyrrhotin	51
6.3. Chalkopyrit	51

6.4.	Paragenesen und Bildungstemperaturen	53
7.	Petrogenetische und lagerstättengenetische Interpretation	60
7.1.	Schichtgebundene Lagerstätten in paläozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten	60
7.2.	Gangerzvorkommen in paläozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten	62
7.3.	Schichtgebundene Lagerstätten in mesozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten	64
7.4.	Schichtgebundene Lagerstätten in subpenninischen Deckeneinheiten	66
7.5.	Ganglagerstätten in subpenninischen Deckeneinheiten	68
8.	Synopsis und ökonomische Bedeutung	70
9.	Literaturangaben.....	74
Anhang 1:	Probenliste	78
Anhang 2:	Kompilation der Untersuchungsergebnisse und Einbindung in den regionalgeologischen Rahmen unter Verwendung von Literaturdaten	80

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Übersicht der beprobten Vorkommen	11
Abbildung 2. Tektonostratigraphische Gliederung der Ost- und Südalpen mit Angabe der Lage der untersuchten Vorkommen (Bezeichnung der Vorkommen wie in Abbildung 1).....	13
Abbildung 3. Pyrit (weiß) und Chalkopyrit (gelblich) mit Ablationskratern; Walchen, Steiermark; Auflichtmikroskopische Aufnahme	14
Abbildung 4. Häufigkeitsverteilungen von Ag und Sn im Chalkopyrit verschiedener Vorkommen	16
Abbildung 5. Häufigkeitsverteilungen von Co, Ni und As im Pyrit ausgewählter Vorkommen	18
Abbildung 6. Häufigkeitsverteilungen von Co und Ni im Pyrrhotin.....	20
Abbildung 7. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem Sulfidvorkommen Walchen, Steiermark	22
Abbildung 8. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin und Chalkopyrit aus dem Sulfidvorkommen Haidbachgraben, Salzburg	24
Abbildung 9. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Schwarzleo, Salzburg.....	32
Abbildung 10. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Koprein, Kärnten.....	38
Abbildung 11. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Meiselding, Kärnten.....	41
Abbildung 12. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Guggenbach, Grazer Paläozoikum, Steiermark	46
Abbildung 13. Diagramm der Co/Ni und As/Sb Medianwerte von Pyriten aus 22 Vorkommen	49
Abbildung 14. Diskrimination von Pyritanalysen aufgrund von Spurenelementverhältnissen (Duran et al. 2015).....	50
Abbildung 15. Darstellung der Pyritpopulationen im Tauernfenster im Diagramm von Abbildung 14 ..	50
Abbildung 16. Variation der Co- und Ni-Konzentrationen in Pyrrhotin.....	51
Abbildung 17. Diagramm der Co/Ni und As/Sb Medianwerte von Chalkopyriten aus 14 Vorkommen. Abkürzungen siehe Abbildung 13; SCH = Schwaz	52
Abbildung 18. Diagramm der In/Ge und Ag/Sn Medianwerte von Chalkopyriten aus 14 Vorkommen.	52
Abbildung 19. Cd-Se-Ni Diskriminationsdiagramm für Chalkopyrit (Duran et al. 2018)	53
Abbildung 20. Sn/Ag Verhältnisse im Chalkopyrit gegen die GGIMFis-Temperatur an Sphalerit..	58
Abbildung 21. Zn-Cd Diagramm für Chalkopyrit mit einer postulierten genetischen Einteilung nach George et al. (2018)	59

Abbildung 22. Vergleich der GGIMFis-Temperaturen (Sphalerit) mit den CZCCP-Temperaturen (Chalkopyrit) berechnet mit einer linearen ($R^2 = 0.87$) und exponentiellen Funktion ($R^2 = 0.80$) aus den Daten von George et al. (2018). 59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Übersicht der beprobten Vorkommen und durchgeführten Analysen..... 12

Tabelle 2. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Chalkopyrit (N = 478). 15

Tabelle 3. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Chalkopyrit aus 14 Vorkommen 16

Tabelle 4. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Pyrit (N = 1156) 17

Tabelle 5. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Pyrit in 22 Vorkommen..... 17

Tabelle 6. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Pyrrhotin (N = 123)..... 19

Tabelle 7. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Pyrrhotin in 6 Vorkommen 19

Tabelle 8. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=57), Pyrit (66), Chalkopyrit (139) und Sphalerit (109) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Walchen, Steiermark. 21

Tabelle 9. Mengenabschätzung für Spurenelemente aus Walchener Sulfiderz unter Annahme von 100% Ausbringen..... 23

Tabelle 10. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=17), Pyrit (68), und Chalkopyrit (53) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Haidbachgraben, Felbertal, Salzburg..... 24

Tabelle 11. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=10) und Chalkopyrit (26) aus einer Erzprobe vom Hochfeld, Untersulzbachtal, Salzburg..... 25

Tabelle 12. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=39), Chalkopyrit (42) und Sphalerit (36) aus der ehemaligen Lagerstätte Brenntal, Salzburg 26

Tabelle 13. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=105) und Chalkopyrit (20) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Peitingalm, Habachtal, Salzburg 27

Tabelle 14. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=5), Chalkopyrit (8) und Sphalerit (61) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Sprinzgasse, oberstes Murtal, Salzburg 28

Tabelle 15. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=70) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Radhausberg, Böckstein, Salzburg..... 29

Tabelle 16. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=16), Pyrit (73), Chalkopyrit (8) und Sphalerit (78) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Schwarzleo, Leogang, Salzburg..... 31

Tabelle 17. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=73) und Chalkopyrit (23) aus der Uranknollenvererzung von Mitterberg, Salzburg 33

Tabelle 18. Spurenelementzusammensetzung von Chalkopyrit (n=26) aus Erzproben vom Schwader Eisenstein, Schwaz, Tirol..... 34

Tabelle 19. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=39) und Sphalerit (59) aus Sulfiderzen an der Basis des Brennermesozoikums, Stubaital, Tirol 35

Tabelle 20. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=18), Pyrit (34), Chalkopyrit (18) und Sphalerit (104) aus Anschläffen vom ehemaligen Bergbau Drassnitz, Kärnten.....	36
Tabelle 21. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=5), Chalkopyrit (59) und Sphalerit (399) vom ehemaligen Bergbau Koprein, Karawanken, Kärnten.....	37
Tabelle 22. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=27) und Sphalerit (364) aus dem ehemaligen Bergbau Metnitz-Vellach, Kärnten	39
Tabelle 23. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=12), Pyrit (88), Chalkopyrit (43) und Sphalerit (302) aus der ehemaligen Lagerstätte Meiselding, Kärnten	40
Tabelle 24. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=19) aus dem Waldlochstollen, Steineralm Ost, Jauken Nord, Kärnten. Zum Vergleich sind Sphaleritanalysen (n=93) aus Haldenmaterial vom Jauken Südhang angeführt.	42
Tabelle 25. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=30) aus dem Versuchsbergbau Pirkach, Kärnten	43
Tabelle 26. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin, Pyrit und Chalkopyrit aus Vorkommen im Grazer Paläozoikum, Steiermark	44
Tabelle 27. Medianwerte von Sphaleriten aus unterschiedlichen Vorkommen im Grazer Paläozoikum	45
Tabelle 28. Analysen von Zinkerzkonzentraten aus dem Grazer Paläozoikum (Cerny und Schroll 1995) und ein primäres Bleiglanzerz aus Arzberg (Reiter und Weber 2005); Zn, Fe und Pb in %, alle anderen Elemente in ppm.	47
Tabelle 29. Einbau von Spurenelementen in Fe-Cu-Zn Sulfide in Vorkommen der Ostalpen: Präferenzen. Abkürzungen: cp, Chalkopyrit; po, Pyrrhotin; py, Pyrit; sph, Sphalerit	55
Tabelle 30. Bildungstemperaturen von Sphalerit (GGIMFis-Thermometrie, Frenzel et al. 2016) und Metamorphosegrad der untersuchten Sphalerit-führenden Vorkommen	57
Tabelle 31. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Sphaleriten aus Pb-Zn Vorkommen in mesozoischen Karbonaten; DG-DS, Drauzug-Gurktal Deckensystem; TN-DS, Tirolisch-Norisches Deckensystem; SA, Südalpin.....	66
Tabelle 32. Wirtschaftliche Betrachtung der Buntmetallvorkommen in den Ostalpen auf der Basis der Spurenelementdaten.....	72

1. Ausgangslage

Im Vorhaben „Identifikation und Klassifizierung potentieller Hochtechnologie-Metall Ressourcen in ostalpinen Blei-Zinklagerstätten“ (gefördert durch die Mineralrohstoffinitiative MRI von 2014 bis 2017) wurden Spurenelementanalysen mit Schwerpunkt auf die kritischen Rohstoffe Kobalt (Co), Germanium (Ge), Indium (In) und Gallium (Ga) an Zinkblenden (Sphaleriten) aus zahlreichen österreichischen Lagerstätten mit Schwerpunkten in Kärnten, Steiermark und Salzburg durchgeführt. Dabei wurden Konzentrationen bis zu 3700 ppm Ge, 660 ppm Ga, 370 ppm In und 1400 ppm Co in Zinkblenden detektiert. Als Methode wurde die Laser Ablation-ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre der Montanuniversität Leoben verwendet. In einem weiteren Projekt („Hochtechnologiemetalle im Ötztal-Stubai-Kristallin“, Thomas Angerer, Universität Innsbruck) wurden mit der gleichen Methode Zinkblenden aus Erzvorkommen in ostalpinen Kristallineinheiten Tirols analysiert. Somit liegt nunmehr eine große Anzahl qualitativ hochwertiger Analysen vor, aus denen das auf Zinkblende bezogene Potenzial für bestimmte Hochtechnologiemetalle abgeschätzt werden kann. Diese Daten ergänzen die in Weber et al. (1997) sowie im Interaktiven Rohstoffinformationssystem IRIS¹ publizierten Daten.

Die vorliegenden Analysen zeigen, dass die Hochtechnologiemetalle in vielen Vorkommen vor allem an Zinkblende gebunden sind. In einigen Vorkommen besteht jedoch der Verdacht, dass zusätzliche Trägerphasen vorhanden sind. Dies können im Falle von Silber zum Beispiel diskrete Ag-Träger sein (Bleiglanz, Fahlerze u.ä.); im Falle der Hochtechnologiemetalle ist jedoch zu vermuten, dass weitere beteiligte Sulfidphasen, unter Umständen aber auch Silikate oder andere Gangarten, signifikante Konzentrationen dieser Elemente führen. Im gegenständlichen Projekt lag der Fokus auf den wichtigen Cu- und Fe-Sulfiden Kupferkies (Chalkopyrit), Eisenkies (Pyrit) und Magnetkies (Pyrrhotin). Die erst in den letzten Jahren entwickelte Analyse von Fe- und Cu-Sulfiden mittels LA-ICP-MS zeigt, dass diese Phasen signifikante Konzentrationen von Begleitelementen enthalten können (z.B. Belousov et al. 2016, Butler et al. 1999, Duran et al. 2015, 2019, Franchini et al. 2015, George et al. 2016, 2018, Gregory et al. 2015, Sung et al. 2009). Mit der vorliegenden Arbeit sind nun Datensätze zum Hochtechnologiemetall-Potenzial wichtiger österreichischer Zn-Pb-Cu-(Fe-Ag)-Erzvorkommen vorhanden, mit Ausnahme von Bleiglanz und Fahlerz, die aufgrund analytischer Herausforderungen eigenen Untersuchungen bedürfen.

2. Problemstellung

Die potenziell Hochtechnologiemetall (HT)-führenden Sulfiderzvorkommen in Österreich können genetisch verschiedenen Lagerstättentypen zugeordnet werden, die jeweils charakteristische Nebenelementassoziationen aufweisen. Im beantragten Projekt sollte die Verteilung der Nebenelemente an den bedeutenderen Vorkommen in verschiedenen Erztypen und Erzmineralen innerhalb der Lagerstätten untersucht werden.

Der Österreichische Rohstoffplan, erarbeitet vom damaligen Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (derzeit BMNT) und herausgegeben von der GBA, hat Gebiete identifiziert, die auf der Basis der verfügbaren Daten für die zukünftige Rohstoffgewinnung als sicherungswürdig einzustufen sind. Diese Gebiete sind in der Literatur beschrieben, teilweise befahrbar, und damit einer Beprobung grundsätzlich zugänglich. Im

¹ www.geologie.ac.at/services/webapplikationen/iris-interaktives-rohstoffinformationssystem

Vorgängerprojekt wurden die wirtschaftlich interessantesten Vorkommen befahren und beprobt, so dass – bis auf fallweise ergänzende Probenahmen - kein weiteres Untersuchungsmaterial mehr nötig war.

Die bereits in der älteren Literatur vorliegenden Daten (i.w. Cerny & Schroll 1995) wurden ausnahmslos an zufällig gewonnenen Erzproben, und fallweise an Erzkonzentraten mittels „Bulk“-geochemischen Methoden gewonnen; dabei werden die Proben homogenisiert und unabhängig von ihrer mineralogischen Zusammensetzung und den Verwachsungsgraden analysiert. Die Ergebnisse sind abhängig von der meist sehr variablen mineralogischen Zusammensetzung und sagen in der Regel nichts über die Spurenelementkonzentrationen in den beteiligten Mineralphasen aus. Zur Gewinnung belastbarer Daten müssen mineralspezifische Werte ermittelt werden, die in Kombination mit quantitativen mineralogischen Daten eine bessere Abschätzung der Potenziale erlauben. Solche Messungen sollten in-situ am Festkörper - ohne vorheriges Auflösen der Proben – und mit hoher Ortsauflösung (im Mikrometerbereich, um Kontamination durch Umgebungsmaterial zu vermeiden) an den Erzproben durchgeführt werden.

Die in-situ Quantifizierung der Spurenelemente wurde mittels LA-ICP(QQQ)-MS am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Damit können Nachweisgrenzen im sub-ppm- Bereich verwirklicht werden. Um Interferenzen mit anderen Elementen, Oxiden sowie Argon-basierte Interferenzen herauszufiltern wurde ein „Matrix-matched Standard“ für Zinksulfid am Institut für Geologie und Lagerstättenkunde entwickelt (Onuk et al. 2017). Die geologischen, mineralogischen, mineralchemischen und an Erzen und Nebengesteinen gewonnenen chemischen Daten werden gemeinsam mit den verfügbaren montangeologischen Daten zu einer Bewertung der untersuchten Vorkommen hinsichtlich ihres Potenzials für HT-Metalle herangezogen.

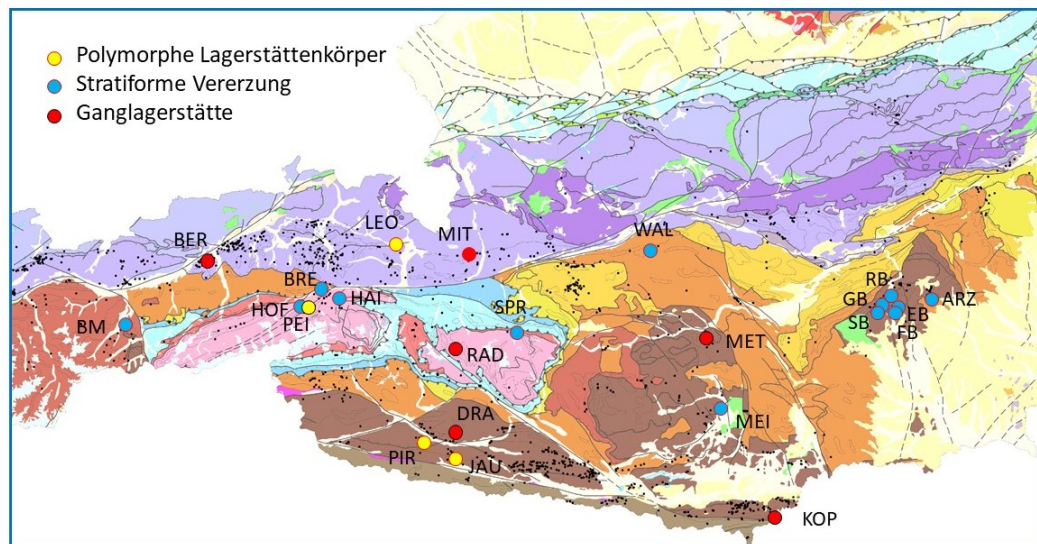


Abbildung 1. Übersicht der beprobten Vorkommen. Abkürzungen: ARZ = Arzberg; BER = Bertagänge/Schwarz; BM = Brennermesozoikum; BRE = Brenntal; EB = Elisabethbau; DRA = Drassnitz; FB = Friedrichbau; GB = Guggenbach; HAI = Haidbach; HOF = Hochfeld; JAU = Jauken; KOP = Koprein; LEO = Leogang; MEI = Meiselding; MET = Metnitz; MIT = Mitterberg; PEI = Peitingalm; PIR = Pirkach; RAD = Radhausberg; RB = Rabenstein; SB = Silberberg; SPR = Sprinzgasse; WAL = Walchen. Kartengrundlage: GBA, IRIS

3. Methodik

Die Probenahme an Buntmetall- und Edelmetallvorkommen in den Ostalpen wurde im Rahmen der Dissertation von Peter Onuk (Abschluss 2018), sowie im Rahmen von Bachelorarbeiten durchgeführt (Doppelmayer 2019; Brandner, in Arbeit; Böhm, in Arbeit). Zusätzlich wurden Proben aus der Lagerstätten- und Anschliffsammlung von Prof. Werner Paar (ehemals Universität Salzburg; Sammlungsbestände sind in die Sammlungen der Montanuniversität Leoben integriert) analysiert. Eine Übersicht über die beprobten Lokalitäten geben Abbildung 1, Abbildung 2 und Tabelle 1. Insgesamt wurden ca. 2300 ortsaufgelöste Spurenelementanalysen an Chalkopyrit, Pyrit und Pyrrhotin von 23 Vorkommen in den Ostalpen (91 polierte Dickschliffe) mittels LA-ICP-MS durchgeführt; von diesen Analysen waren etwa 1600 aussagekräftig und konnten statistisch ausgewertet werden.

Tabelle 1. Übersicht der beprobten Vorkommen und durchgeführten Analysen

IRIS Nr	Vorkommen	Einheit	Deckensystem	IRIS Erzbezirk	Erztyp	Schliffe	LA-ICP-MS	po	py	cp	Probenherkunft
98	Arzberg	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	8	175		143	32	Onuk
202, 3272	Bertagänge und Zapfenschuh-Halde, Schwaz	Oberostalpin	Tirolisch-Norisches Deckensystem	Eisenerzbezirk (Eisenkarbonat) Innsbrucker-Quarzphyllit-Decke - Schwazer Augengneis (Schwader Eisenstein)	Ganglagerstätte	2	34			34	Paar
346	Elisabethbau (Deutschfeistritz)	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	1	26	13	13		Onuk
383	Drassnitz	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Silbererzbezirk Kreuzeck-Gailtaler Alpen-Decke - Michelbach-Strieden Komplex (Dechant)	Ganglagerstätte	3	92	18	44	30	Melcher
785, 1621	Griesbach, Margaretenbach	Oberostalpin	Ötztal-Bundschuh-Deckensystem	Blei-Zink Erzbezirk Ötztal-Bundschuh Deckensystem - Stubai-Brennermesozoikum (Griesbach)	stratiforme Vererzung	4	77		77		Melcher
823	Silberberg	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	3	98		98		Onuk
881	Haidbachgraben	Subpenninikum	Venediger Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Venediger-Deckensystem - Hollersbach Komplex (Mühlbach/Brenntal, einschl. Haidbachgraben, Achselalm)	stratiforme Vererzung	5	180	17	101	62	Melcher
885	Guggenbach	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	4	112		93	19	Onuk
1012	Hochfeld	Subpenninikum	Venediger Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Venediger-Deckensystem - Hollersbach Komplex (Mühlbach/Brenntal, einschl. Haidbachgraben, Achselalm)	stratiforme Vererzung	1	51		21	30	Melcher
1337	Koprein	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	nicht zugeordnet	Ganglagerstätte	6	94		14	80	Onuk
1512	Leogang/Schwarzleio	Oberostalpin	Tirolisch-Norisches Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Tirolisch-Norisches Deckensystem - Wildseeloder-Einheit (Leogang)	polymorphe Lagerstättenkörper	5	123	21	91	11	Onuk, Paar
1660	Meiselding	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Erzbezirk (Lager) Murau-Decke (Meiselding)	stratiforme Vererzung	8	224	33	134	57	Onuk
1694	Uranknollenvererzung Mitterberg/Mühlbach	Oberostalpin	Tirolisch-Norisches Deckensystem	Kupfererzbezirk Tirolisch-Norisches Deckensystem (Mitterberg-Mühlbach-Larzenbach)	Ganglagerstätte	4	109		84	25	Paar
1749	Brenntal	Subpenninikum	Modereck Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Venediger-Deckensystem - Hollersbach Komplex (Mühlbach/Brenntal, einschl. Haidbachgraben, Achselalm)	stratiforme Vererzung	4	99		51	48	Seifriedsberger, Melcher, Brandner
1987	Peitingalm	Subpenninikum	Venediger Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Venediger-Deckensystem - Peitingalm-Komplex (Hochfeld)	polymorphe Lagerstättenkörper	6	148		122	26	Paar
2046	Pirkach	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Erzbezirk Drauzug-Gurktaler-Deckensystem - Drauzugmesozoikum Karn (Bleiberg)	polymorphe Lagerstättenkörper	1	30		30		Onuk, Melcher
2165	Rabenstein	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	1	7		7		Onuk
2174	Radhausberg	Subpenninikum	Venediger Deckensystem	Goldererzbezirk Venediger-Deckensystem (Rauris-Gastein-Tauerngoldgänge)	Ganglagerstätte	4	90	6	84		Melcher, Doppelmayer
2629	Springgasse	Subpenninikum	Modereck Deckensystem	nicht zugeordnet	stratiforme Vererzung	2	40		22	18	Paar
3016	Vellach-Metnitz	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Erzbezirk (Gänge) Murau-Decke (Vellach-Metnitz)	Ganglagerstätte	3	34		34		Onuk
3065	Walchen (Öblarn)	Oberostalpin	Koralpe-Wölz Deckensystem	Polymetallischer Erzbezirk Ennstaler-Quarzphyllite (Walchen)	stratiforme Lagerstätte	13	350	92	86	172	Onuk, Melcher
3365	Friedrichbau (Deutschfeistritz)	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)	stratiforme Vererzung	2	51	19	32		Onuk
5752	Jauken Nord (Scheiterlacken)	Oberostalpin	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Blei-Zink Erzbezirk Drauzug-Gurktaler-Deckensystem - Drauzugmesozoikum Karn (Bleiberg)	polymorphe Lagerstättenkörper	1	19		19		Onuk, Melcher
	Summe					91	2263	219	1400	644	

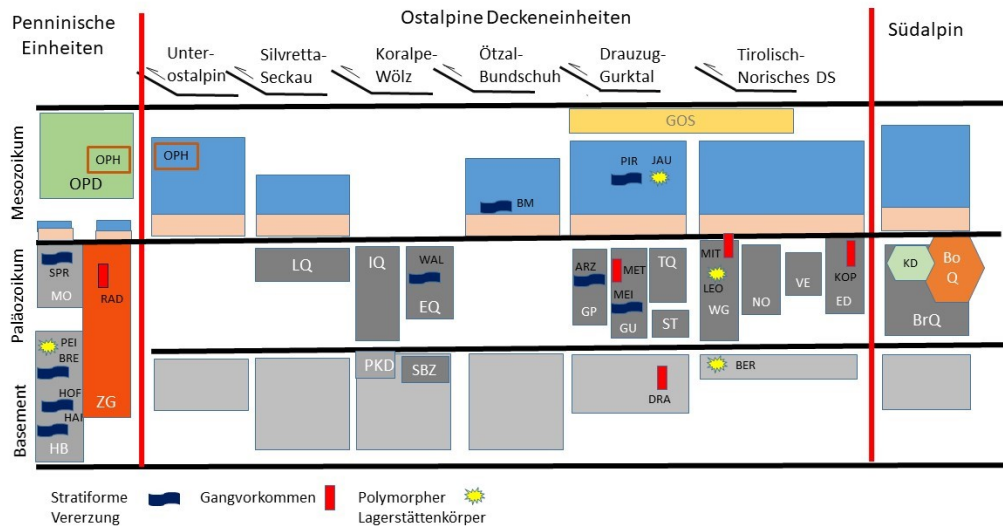


Abbildung 2. Tektonostratigraphische Gliederung der Ost- und Südalpen mit Angabe der Lage der untersuchten Vorkommen (Bezeichnung der Vorkommen wie in Abbildung 1). Abkürzungen, von links nach rechts: OPD, Obere Penninische Decken; OPH, Ophiolithe; MO, Modereck Decke; HB, „Habach Serie“; ZG, Zentralgneis; LQ, Landeck Quarzphyllitzone; IQ, Innsbruck Quarzphyllitzone; EQ, Ennstal Quarzphyllitzone; SBZ, Schneeberg Zug; PKD, Plankogel Decke; GOS, Gosau Becken; GP, Grazer Paläozoikum; GU, Gurktal Decken; TQ, Thurmtal Quarzphyllitzone; ST, Steinach Decke; WG, Westl. Grauwackenzone; NO, Norische Decke; VE, Veitsch Decke; ED, Eisenkappeler Diabaszug; KD, Klausen Diorit; BoQ, Bozen Quarzporphyr; BrQ, Brixen Quarzphyllit. Arzberg („ARZ“) steht stellvertretend für die untersuchten Vorkommen im Grazer Paläozoikum.

Die in-situ Spurenelementanalysen wurden mittels Laser Ablation ICP-MS an polierten Dickschliffen (100 µm) und polierten Anschliffen (Durchmesser 40 mm) durchgeführt. Der Laserstrahl des Laser Ablation Systems (ESI NWR 213nm) wurde auf 10 Hz bei 2-3 J/cm² und eine Spot size von 50 µm eingestellt. Als Trägergas diente Helium (750 ml/min), welches in einem Liebig Gasmischer mit 900 ml/min Argon verdünnt wurde. Die Isotope ³⁴S, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷¹Ga, ⁷⁴Ge, ⁷⁵As, ⁸²Se, ⁹⁵Mo, ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sn, ¹⁹⁷Au, ²¹⁰Hg, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb und ²⁰⁹Bi wurden im zeitaufgelösten Modus mit Akquisitionszeiten zwischen 0.02 und 0.05 sec isotopenspezifisch mittels ICP-MS (Agilent 8800) gemessen. Bei jeder Messung wurde 30 sec der Gasuntergrund (Laser aus), 60 sec Signal (Laser an) und 30 sec Auswaschzeit (Laser aus) gemessen. Zur Datenreduktion wurde das Softwarepaket Lolite V3.1 (Paton et al. 2011) verwendet. Als internes Standardelement für die Datenreduktion wurde ⁵⁷Fe herangezogen und die einzelnen Isotope mittels dem Polysulfidreferenzmaterial MASS-1 (Wilson et al. 2002) quantifiziert. Zur internen Qualitätskontrolle wurde das Referenzmaterial MUL-ZnS-1 (Onuk et al. 2017) als unbekannte Probe mitgemessen.

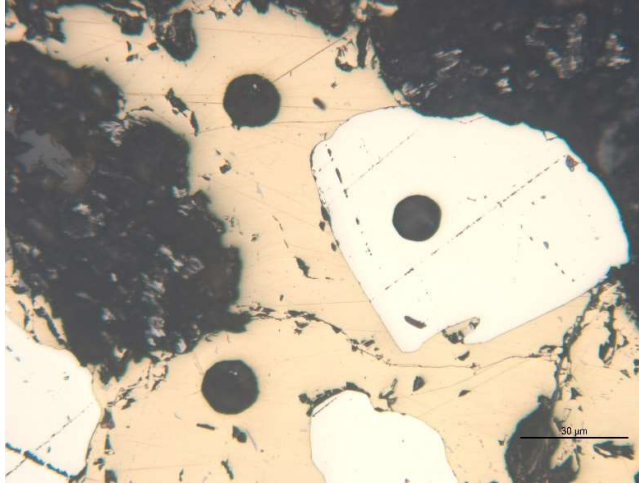


Abbildung 3. Pyrit (weiß) und Chalkopyrit (gelblich) mit Ablationskratern; Walchen, Steiermark; Auflichtmikroskopische Aufnahme

Die Analyse von Einzelkörnern im Anschliff mittels LA-ICP-MS ist aufgrund verschiedener Einflussfaktoren problematisch. Dies schließt ein: (1) Kalibrierungsprobleme (z.B. Verfügbarkeit von matrix-matched Standards), (2) Einschlussphasen, (3) angrenzende, im Anschliff nicht sichtbare Phasen (3D-Effekt), (4) geringe Korngrößen. Da für Fe- und Cu-Sulfide kein gut charakterisiertes Standardmaterial vorliegt und zusätzliche Fraktionierungsprozesse während des Aufschmelzens stattfinden können, ist eine Unterscheidung von Pyrit und Pyrrhotin nur aufgrund der Fe/S Verhältnisse möglich, jedoch fehlerhaft und über Spurenelementsignaturen unbedingt zu kontrollieren. Bedingt durch die angestrebten niedrigen Nachweisgrenzen für Spurenelemente muss das analysierte Probevolumen eine kritische Masse haben. Dies wird durch den Laserstrahldurchmesser geregelt, der im Normalfall auf 50 µm gesetzt wurde (Abbildung 3). Jede Analyse muss auf Spikes untersucht werden, was auf Einschlussphasen hinweist. Aber auch homogene Ablationsmuster können durch mitanalytierte Matrixphasen beeinflusst sein. Daher wurden Ausschlusskriterien formuliert, die es erlauben, für statistische Zwecke sinnvolle Parameter zu berechnen. Die berechneten statistischen Parameter beziehen sich daher nur auf die Analysen unterhalb der angegebenen Maximalwerte. Die nicht berücksichtigten Analysen wurden jedoch in die Bewertung der einzelnen Vorkommen integriert, da sie wichtige Hinweise auf Einschlussphasen, vor allem Edelmetallphasen liefern.

4. Ergebnisse

Die Daten werden in Form von Tabellen, als Wahrscheinlichkeitsdiagramme der Häufigkeitsverteilungen und fallweise als binäre Häufigkeitsdiagramme präsentiert.

4.1. Chalkopyrit

Für Chalkopyrit wurden als Maximalwerte <1000 ppm Mn, sowie <3000 ppm Zn oder Pb akzeptiert. Von den etwa 640 analysierten Chalkopyritkörnern konnten 478 statistisch ausgewertet werden. Es ergibt sich folgendes Gesamtbild (Tabelle 2):

Tabelle 2. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Chalkopyrit (N = 478). Abkürzungen (auch für alle folgenden Tabellen): md, Median; mean, Mittelwert; P90, 90 % Perzentil; max, Maximalwert

	md	mean	P90	P75	P25	P10	max
V_ppm_m51	0.02	1.47	0.74	0.08	<0.01	<0.01	180
Cr_ppm_m52	0.47	0.94	1.18	0.65	0.31	0.15	37
Mn_ppm_m55	11	32	30	13	6	5	950
Co_ppm_m59	0.59	5.75	9.02	2.91	0.13	0.03	480
Ni_ppm_m60	1.25	24	38	3.30	0.23	0.07	2600
Zn_ppm_m66	391	514	962	611	261	74	3000
Ga_ppm_m71	0.42	2.50	6.45	1.56	0.21	0.10	67
Ge_ppm_m74	0.64	1.26	2.21	1.58	0.38	0.10	52
As_ppm_m75	0.60	13	26	3.50	0.08	<0.01	650
Se_ppm_m82	16	38	104	82	4.13	0.17	161
Mo_ppm_m95	0.01	4.23	0.35	0.04	<0.01	<0.01	270
Ag_ppm_m107	94	212	457	226	34	5.43	3480
Cd_ppm_m111	5.74	16	52	15	3.22	0.73	156
In_ppm_m115	6.36	21	59	31	1.56	0.45	325
Sn_ppm_m118	34	863	2653	542	11	4.04	10220
Sb_ppm_m121	4.20	11	34	12	1.22	0.36	126
Au_ppm_m197	0.03	0.21	0.33	0.08	0.01	<0.01	21
Hg_ppm_m201	7.18	16	46	25	1.35	0.62	240
Tl_ppm_m205	0.04	0.35	0.43	0.13	0.01	<0.01	28
Pb_ppm_m208	16	143	366	83	5.09	1.52	2900
Bi_ppm_m209	0.24	2.70	5.60	1.35	0.03	<0.01	275

Häufigste Spurenelemente in Chalkopyrit sind Zn und Ag (Median, md > 90 ppm), gefolgt von Sn, Se, Pb und Mn (md > 10 ppm). Cadmium, Hg, In und Sb sind mit Medianwerten von 1-10 ppm vertreten; alle anderen Spurenelemente bleiben unterhalb von 1 ppm, können aber am oberen Ende ihrer Häufigkeitsverteilungen durchaus signifikante Konzentrationen erreichen, z.B. Ga (67 ppm, Sprinzgasse), Ge (52 ppm, Schwaz), Mo (270 ppm, Hochfeld), Au (21 ppm, Schwaz), Tl (28 ppm, Koprein) und Bi (275 ppm, Brenntal). Maximalkonzentrationen von As, Co und Ni im Bereich von einigen 100 bis 1000 ppm sind wahrscheinlich auf Co-Ni-Sulfarsenideinschlüsse in einigen Proben zurückzuführen. Sehr hohe Konzentrationen von Sn können durch Einschlüsse von Sn-Sulfiden verursacht sein (z.B. Stannit).

Die Variabilität der Spurenelementgehalte wird in Tabelle 3 als Aufstellung der Medianwerte von 14 untersuchten Lokalitäten dargestellt, und in Abbildung 4 als Häufigkeitsverteilungen. Es zeigt sich, das Chalkopyrit in einigen Vorkommen stark an Sn angereichert ist (Drassnitz, Walchen, Sprinzgasse, Leogang), in anderen jedoch nahezu Sn-frei ist (Haidbach, Peitingalm). Auch die Ag-Konzentrationen schwanken stark von sehr hohen Werten in Meiselding, Drassnitz, Sprinzgasse und Walchen (Md >400 ppm) zu niedrigen Konzentrationen in Mitterberg. Auffallend sind die hohen Medianwerte für Ga, As und Ni im Chalkopyrit von der

Sprinzgasse; da letztere ein feinkörnig verwachsenes Erz darstellt, sind Mischanalysen nicht auszuschließen.

Tabelle 3. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Chalkopyrit aus 14 Vorkommen

	Zn	Ag	Sn	Pb	Se	Mn	Hg	Cd	In	Sb	Ni	As	Ge	Ga	Co	Bi
Arzberg	714	34	165	55	7.20	21	8.01	5.64	5.96	0.58	24	0.05	0.27	3.39	15	0.04
Brenntal	166	48	11	21	76	6.10	0.85	3.20	7.72	1.44	0.16	1.15	1.28	0.24	0.12	1.51
Drassnitz	1111	673	8175	15	4.00	5.35	0.51	48	40	6.26	1.09	0.10	0.86	8.67	0.43	0.02
Guggenbach	64	100	15	55	1.10	29	2.14	0.45	21	10	2.30	12	0.08	0.23	0.13	0.01
Haidbach	568	34	4.12	7.60	99	8.11	1.03	51	2.00	0.34	64	1.13	0.57	0.09	0.35	0.29
Hochfeld	251	70	10	5.30	86	5.34	0.93	5.55	6.34	1.40	0.13	2.55	0.42	0.47	0.09	2.34
Koprein	428	17	12	150	0.20	11	13	4.40	0.41	34	0.85	0.28	1.76	0.27	3.25	0.08
Peitingalm	309	7.47	1.84	0.37	89	5.80	3.20	65	0.70	0.27	0.16	0.70	0.53	1.11	0.02	0.01
Leogang	32	15	234	30	3.25	16	50	0.01	4.06	3.77	25	14	0.90	0.68	4.08	20
Meiselding	631	831	35	8.70	1.70	13	1.77	6.20	4.84	2.23	0.15	0.15	0.05	0.26	2.41	0.01
Mitterberg	31	2.22	23	11	109	6.03	34	0.10	1.47	3.80	0.31	0.10	1.62	0.35	0.12	3.56
Schwarz	5.40	84	124	59	4.00	11	25	0.56	1.91	14	0.36	27	1.95	0.07	0.24	0.51
Sprinzgasse	695	322	307	134	19	6.95	13	20	1.10	7.59	75	403	0.53	57	7.87	0.01
Walchen	403	204	1532	14	19	12	25	6.23	47	5.88	1.52	0.37	0.77	1.75	0.34	0.53
md(md, N=14)	356	59	29	18	13	10	5.61	5.59	4.45	3.78	0.97	0.92	0.67	0.41	0.35	0.19

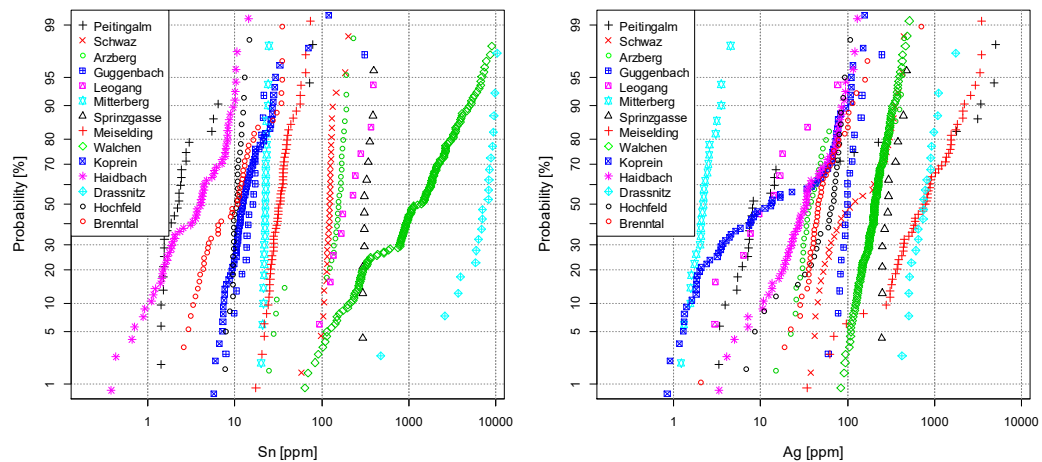


Abbildung 4. Häufigkeitsverteilungen von Ag und Sn im Chalkopyrit verschiedener Vorkommen

4.2. Pyrit

Für Pyrit wurden folgende Maximalwerte für die statistische Auswertung gewählt: <3000 ppm Cu, Zn, Pb, Mn; <50 ppm V, Cr. Von den etwa 1400 analysierten Pyritkörnern konnten somit 1156 statistisch ausgewertet werden. Es ergibt sich folgendes Gesamtbild (Tabelle 4): Häufigste Spurenelemente mit Medianwerten >100 ppm in Pyrit sind As, Ni und Co, deren Maximalwerte im niedrigen Prozentbereich liegen können. Über 75% der Pyritanalysen zeigen >20 ppm As, Ni und Co. Kupfer, Zn und Pb sind, trotz der angewendeten Ausschlusskriterien, in vielen Analysen mit Werten im 10er ppm Bereich vertreten. Die Konzentrationen sonstiger Spurenelemente sind überraschend gering und liegen für die Hochtechnologiemetalle Ge, Ga und In im Mittel unterhalb von 0.1 ppm. Es werden Maximalwerte von 20 ppm Ga (Arzberg), 16 ppm Ge (Leogang) und 2.4 ppm In (Meiselding) erreicht. Einige Pyrite zeigen Goldkonzentrationen im ppm-Bereich (bis 250 ppm in Mitterberg), der Medianwert liegt jedoch unterhalb der Nachweisgrenze. Zumeist korreliert Au auch mit Ag, was auf Einschlussphasen hinweist. Somit ist der Einfluss von refraktärem Gold in Pyrit der untersuchten Vorkommen vernachlässigbar gering. Lokal erhöhte Konzentrationen von Bi, Hg, Sn, Cd, Mo, Se dürften in vielen Fällen ebenfalls auf Einschlüsse zurückzuführen sein. Überraschend sind lokal erhöhte

Konzentrationen von Sb. Thallium ist nur in einigen Vorkommen, wie Pirkach, Jauken, oder auch nur in einigen Pyriten, wie Griesbach, Mitterberg und Walchen, signifikant angereichert.

Tabelle 4. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Pyrit (N = 1156)

Element	md	mean	P90	P75	P25	P10	max
V_ppm_m51	0.05	1.13	2.57	0.39	0.01	<0.01	46
Cr_ppm_m52	0.22	0.99	1.89	0.44	0.13	0.08	40
Mn_ppm_m55	17.36	97	178	27.83	10.41	8.00	3000
Co_ppm_m59	175	974	3305	563	20.83	0.69	23300
Ni_ppm_m60	102	495	1088	460	21.20	1.86	41000
Cu_ppm_m63	4.26	167	510	60.25	0.43	<0.01	2990
Zn_ppm_m66	4.85	152	358	49.00	1.39	0.06	2900
Ga_ppm_m71	0.05	0.22	0.37	0.09	0.04	0.02	20
Ge_ppm_m74	0.09	0.28	0.48	0.21	0.05	0.03	16
As_ppm_m75	199	1725	4975	1610	16.39	0.30	41400
Se_ppm_m82	2.50	16.13	38.25	13.15	0.76	0.10	479
Mo_ppm_m95	0.03	11.45	5.80	0.25	<0,01	<0.01	1360
Ag_ppm_m107	0.53	6.65	8.90	2.68	0.05	<0.01	1007
Cd_ppm_m111	0.12	2.28	2.97	0.67	<0.01	<0.01	1210
In_ppm_m115	0.003	0.039	0.044	0.010	<0.01	<0.01	2
Sn_ppm_m118	0.04	1.07	1.57	0.17	0.02	<0.01	152
Sb_ppm_m121	1.17	58.11	74.35	6.98	0.21	0.02	4240
Au_ppm_m197	0.01	0.40	0.22	0.05	<0.01	<0.01	250
Hg_ppm_m201	0.52	3.62	7.20	1.83	0.11	<0.01	231
Tl_ppm_m205	0.02	14.40	5.64	0.16	<0.01	<0.01	1134
Pb_ppm_m208	16.80	214	670	170	2.70	0.33	3000
Bi_ppm_m209	0.10	3.62	7.83	1.70	<0.01	<0.01	588
Co/Ni	1.04	35.18	15.01	4.53	0.26	0.07	7882

Tabelle 5. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Pyrit in 22 Vorkommen

	Co	Ni	As	Mn	Pb	Zn	Cu	Sb	Se	Hg	Ag	Ge	Cd	Ga	Sn	Mo	Tl
Arzberg	638	295	82	19.7	13.4	7.9	2.4	0.80	0.9	0.52	0.42	0.044	0.15	0.057	0.021	0.010	0.010
Brennermesozoikum	67	61	336	9.1	44	4.8	3.2	0.24	0.9	<0.01	0.03	0.047	0.21	0.032	0.130	0.015	0.024
Brenntal	252	70	14.8	8.3	5.0	11.4	142	0.13	19.1	0.08	0.25	2.670	0.16	0.044	0.027	9.0	0.006
Drassnitz	45	59	8.1	10.3	59	6.9	9.3	20	2.0	0.18	6.91	0.044	0.16	0.034	1.955	0.096	0.080
Elisabethstollen	119	822	0.021	182.5	165	2.1	1.9	5.71	1.0	0.60	4.13	0.081	<0.01	0.053	0.017	0.185	0.328
Friedrichstollen	101	329	124	19.3	12.0	3.4	0.7	2.53	0.9	1.04	0.10	0.076	0.01	0.064	0.063	0.086	0.003
Guggenbach	81	80	55	19.7	7.9	4.4	1.5	1.32	0.5	0.21	0.11	0.043	0.06	0.078	0.030	0.010	0.003
Haidbach	3754	935	2881	12.8	1.6	2.9	54	0.26	37.6	0.02	0.10	0.264	0.03	0.044	<0.01	0.007	0.003
Hochfeld	224	45	10	8.2	3.7	3.6	149	0.09	31.6	<0.01	0.17	0.163	0.12	0.039	0.022	70.5	0.001
Jauken	0.04	0.19	458	23.5	<0.01	0.3	<0.01	1.95	<0.01	0.20	<0.01	0.043	<0.01	0.048	0.015	0.017	10.4
Koprein	10.4	40	5.6	16.3	18.0	31	5.1	5.88	0.8	0.14	0.27	0.043	0.10	0.050	0.046	<0.01	0.010
Leogang	202	36	0.1	17.8	24.0	7.4	0.2	1.23	8.0	1.30	3.80	0.071	0.06	0.056	0.058	0.043	0.040
Meiselding	255	533	11.7	23.0	162	96	1.7	49	1.3	0.61	4.32	0.082	0.28	0.058	0.022	0.090	0.089
Metnitz	200	424	0.5	68.5	36	82	<0.01	80	1.0	7.45	1.84	0.100	<0.01	0.096	0.015	0.095	0.820
Mitterberg	468	743	4130	9.9	9.4	1.9	274	53	35.7	6.16	1.56	0.273	0.13	0.034	1.100	3.6	1.4
Peitingalm	94	124	28	8.2	3.43	1.7	27	0.52	7.3	0.30	0.35	0.070	0.08	0.024	0.014	0.003	0.003
Pirkach	0.01	0.09	75	33.5	557	18.3	0.3	0.02	0.1	17.50	0.01	1.430	0.91	0.042	0.027	0.019	422
Rabenstein	1416	1205	103	18.9	157	3040	2.0	0.31	0.7	18.63	0.63	0.031	11.90	0.069	0.022	0.020	0.012
Radhausberg	5.05	5.80	2840	9.9	16.3	1.8	5.0	0.31	1.0	1.47	0.78	0.079	0.06	0.043	0.097	0.004	0.010
Silberberg	35	27	3028	17.6	10.3	3.9	3.3	1.52	1.3	0.19	0.18	0.100	0.07	0.052	0.020	0.009	0.003
Sprinzgasse	30	106	3190	10.9	370	12.8	1.0	12.30	8.8	35.10	0.36	0.065	0.92	0.101	0.075	<0.01	0.021
Walchen	544	13	1091	19.5	14.0	0.9	1.2	0.69	9.6	0.58	0.29	0.111	0.09	0.058	0.139	0.042	0.030
Median (n=22)	110	93	88.8	18.3	15.2	3.8	1.8	1.42	1.1	0.61	0.32	0.080	0.07	0.053	0.027	0.019	0.017

Die Variabilität der Spurenelementgehalte wird in Tabelle 5 als Aufstellung der Medianwerte von 22 untersuchten Lokalitäten und in Abbildung 5 als Häufigkeitsverteilungen von Co, Ni und As in ausgewählten Vorkommen dargestellt. Ähnlich wie bei Chalkopyrit zeigt sich auch hier eine starke Variation. Kobalt ist vor allem in Pyriten aus dem Haidbach, Walchen, Arzberg und Rabenstein signifikant angereichert; eher Nickel-dominiert sind die Vorkommen Elisabethbau, Meiselding, Metnitz und Mitterberg. Hohe Arsenkonzentrationen wurden in den penninischen

Vorkommen Radhausberg, Sprinzgasse und Haidbach sowie in Mitterberg und Silberberg dokumentiert. Auffallend sind die stark aberranten Medianwerte für Zn in Rabenstein (Kontamination durch Sphalerit?), Cu und Sn am Mitterberg (Kontamination durch Chalkopyrit?), Sb in Metnitz und Meiselding (ungeklärt), Hg in Sprinzgasse (ungeklärt), Tl und Ge in Pirkach (Bleiberg-Typ). Der höchste Medianwert für Ge (2.67 ppm) wurde an Pyriten aus dem Brenntal bestimmt.

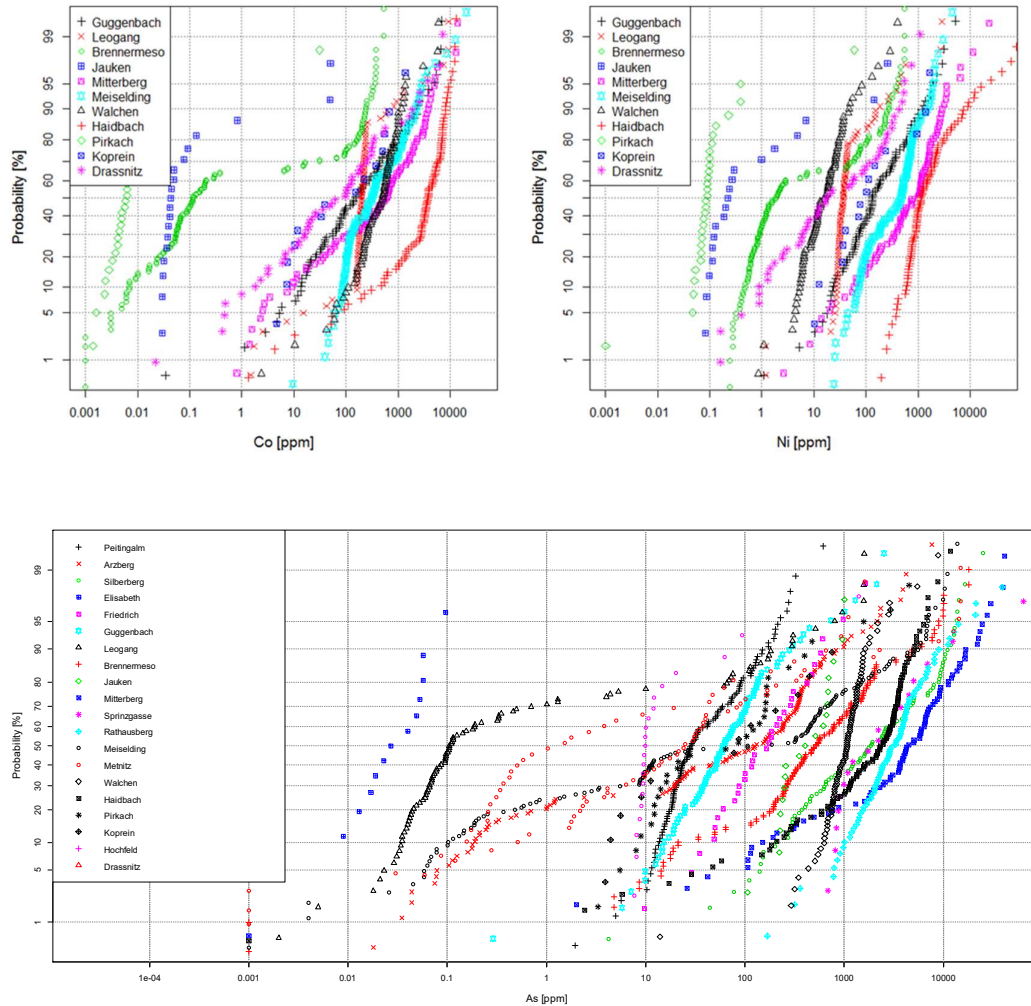


Abbildung 5. Häufigkeitsverteilungen von Co, Ni und As im Pyrit ausgewählter Vorkommen

4.3. Pyrrhotin

Für Pyrrhotin wurden als tolerierbare Maximalwerte 1000 ppm Mn, 100 ppm As, 500 ppm Zn, 1000 ppm Cu, 2000 ppm Pb und 500 ppm Sb festgelegt. Von 219 analysierten Körnern konnten nur 123 in die statistische Auswertung einbezogen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6. Statistische Auswertung der LA-ICP-MS Analysen an Pyrrhotin (N = 123)

	md	mean	P90	P75	P25	P10	max
V_ppm_m51	0.03	1.67	1.25	0.09	0.01	<0.01	107
Cr_ppm_m52	0.36	0.44	0.68	0.47	0.21	0.12	3.50
Mn_ppm_m55	24	43	58	27	18	10	620
Co_ppm_m59	134	135	269	233	28	6.96	510
Ni_ppm_m60	46	954	3897	686	33	4.44	10520
Cu_ppm_m63	1.77	19	24	4.80	<0.01	<0.01	950
Zn_ppm_m66	2.10	32	65	8.80	0.78	<0.01	449
Ga_ppm_m71	0.06	0.15	0.14	0.07	0.05	0.04	5.50
Ge_ppm_m74	0.10	0.20	0.70	0.16	0.06	0.03	1.76
As_ppm_m75	0.15	2.77	1.90	0.51	0.05	<0.01	67
Se_ppm_m82	12	29	140	21	3.35	0.29	287
Mo_ppm_m95	0.10	0.43	0.32	0.17	0.04	<0.01	29
Ag_ppm_m107	2.31	12	14	6.05	1.00	0.68	590
Cd_ppm_m111	0.02	0.11	0.55	0.20	<0.01	<0.01	4.20
In_ppm_m115	<0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.14
Sn_ppm_m118	0.06	0.86	0.28	0.11	0.03	<0.01	41
Sb_ppm_m121	0.40	17	27	1.62	0.08	<0.01	407
Au_ppm_m197	<0.01	0.02	0.03	0.01	<0.01	<0.01	0.55
Hg_ppm_m201	0.76	1.74	4.04	1.42	0.31	0.03	20
Tl_ppm_m205	0.01	0.10	0.32	0.08	<0.01	<0.01	1.56
Pb_ppm_m208	4.80	119	324	60	1.40	0.56	2000
Bi_ppm_m209	0.52	9	23	4.31	0.01	<0.01	262

Wichtigste Spurenelemente in Pyrrhotin sind Ni und Co, häufig im Konzentrationsbereich von 100-1000 ppm. Mangan, Blei und Selen wurden fast durchgehend detektiert, die Beteiligung von Einschluss-/Matrixphasen ist aber nicht auszuschließen. Der mittlere Ag-Gehalt liegt mit 2.3 ppm deutlich über dem von Pyrit (0.5 ppm), auch Bi ist häufig im Bereich von 1-30 ppm vertreten. Signifikante Goldgehalte treten nicht auf. Die Konzentrationen der Hochtechnologiemetalle Ge, Ga und In sind äußerst gering (Medianwerte ≤ 0.1 ppm). Regional sind deutliche Unterschiede in der Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin zu beobachten (Tabelle 7, Abbildung 6). Von 6 untersuchten Vorkommen sind 3 Nickel-dominiert (Haidbach, Elisabethbau, Meiselding) und 3 Kobalt-dominiert (Drassnitz, Leogang, Walchen). Das Vorkommen am Haidbach sticht durch hohe Se- und die höchsten Ge-Konzentrationen hervor. In Meiselding ist eine höhere Beteiligung von Einschlussphasen aufgrund erhöhter Konzentrationen von Zn, Ag, Sb, Hg, Mo und Cd wahrscheinlich.

Tabelle 7. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Pyrrhotin in 6 Vorkommen

	Ni	Co	Mn	Se	Pb	Ag	Cu	Zn	Hg	Sb	Bi	As	Ge	Mo	Cd	Sn	Ga	In
Drassnitz	3.92	56	11	1.75	0.57	0.91	4.10	2.55	0.07	0.07	<0.01	0.24	0.025	0.06	<0.01	0.06	0.06	<0.01
Elisabethstollen	1139	152	251	<0.01	217	5.36	6.44	0.15	0.91	7.58	<0.01	0.06	0.07	0.32	0.14	0.017	0.07	<0.01
Haidbach	5755	0.38	11	161	2.28	1.57	2.32	1.77	0.46	0.012	0.35	0.15	0.89	0.06	0.11	0.06	0.04	<0.01
Leogang	53	250	24	10	4.85	3.12	1.33	<0.01	0.82	0.39	5.55	0.32	0.09	0.09	<0.01	0.07	0.06	<0.01
Meiselding	866	134	36	0.49	209	12	0.95	120	8.45	88	<0.01	0.08	0.13	0.60	0.18	0.015	0.07	<0.01
Walchen	42	193	24	14	7.20	2.33	0.04	1.60	0.97	0.47	2.81	0.11	0.11	0.11	0.07	0.08	0.07	<0.01
Md (n=6)	460	143	24	6.05	6.03	2.73	1.82	1.69	0.86	0.43	0.18	0.13	0.10	0.10	0.09	0.06	0.06	<0.01

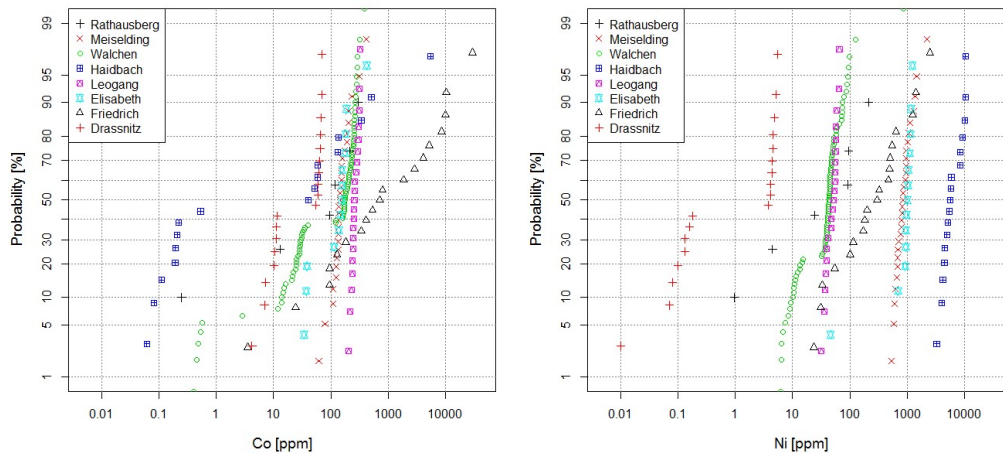


Abbildung 6. Häufigkeitsverteilungen von Co und Ni im Pyrrhotin

5. Diskussion der Vorkommen

5.1. Walchen

Die polymetallische stratiforme Sulfidlagerstätte Walchen liegt in einer Phyllonitzone an der geologischen Grenze zwischen Ennstaler Quarzphyllitzone und dem Kristallin des Koralpe-Wölz Deckensystems. Es herrschen konkordante lagerförmige Erzlinen mit Derberz vor; diskordante Gänge werden als metamorphe Mobilisate gedeutet. Das Erz wird vor allem durch Eisensulfide (Pyrit, Pyrrhotin) dominiert und führt in wechselnden Mengen Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit, Arsenopyrit, Gudmundit, Boulangerit, Fahlerze und Zinnkies. Im Zuge der Probenahme (2015) wurde Haldenmaterial in der Nähe des ehemaligen Berghauses, sowie anstehendes Erz aus dem Leopoldilager (Thaddäusstollen) beprobt. Metallkonzentrationen liegen nach Steiner (1977) und Unger (1968) bei 1.5-1.6% Cu, 1.5-2.1% Pb, 1.6-2.8% Zn und >30% Fe. Quantitative mineralogische Analysen mittels μ -EDXRF (TORNADO; unpubl. Bericht BGR, 2016) ergeben bei 10 analysierten Erzproben folgende Mengen-Prozente (Mittelwert und Min-Max bezogen auf 100% Sulfid): 22% (1.3-58.4%) Pyrit, 59% (14-90%) Pyrrhotin, 3.8% (<11%) Sphalerit, 14.7% (0.3-83.6%) Chalkopyrit, 0.5% (<4%) Galenit. Sphalerit wurde im Vorgängerprojekt mittels LA-ICP-MS untersucht; er weist 6.4-9.3% Fe sowie (Mediane) 98 ppm In, 288 ppm Cu, 73 ppm Mn, 55 ppm Co, 1600 ppm Cd sowie geringere Konzentrationen an Ga (1.5 ppm), Ge (0.07 ppm), Sn (1.2 ppm), Pb (12 ppm) und Bi (0.8 ppm) auf (Tabelle 8).

Pyrit aus der Walchen ist As- (Median 1091 ppm, 14-5440 ppm) und Co-reich (544 ppm), bei Maximalwerten von 0.6% Co; das Co/Ni-Verhältnis liegt im Median bei 30 und variiert zwischen 0.5 und 5600. Hohe Konzentrationen von Cu, Zn und Pb in vielen Analysen sind zum großen Teil auf Verunreinigung mit angrenzenden und Einschlussphasen zurückzuführen, da die Sulfidkorngröße in den meisten Proben recht gering ist (d_{50} vorzerkleinert 300 μ m, d_{80} 800 μ m; unpubl. Daten IFAD). Die Konzentrationen von Edelmetallen in den Sulfiden sind teilweise hoch (max. 90.5 ppm Au, 13 ppm Ag). Die Konzentrationen der HT-Metalle im Pyrit sind dagegen niedrig (max. 1.3 ppm Ge, 3.8 ppm Ga, 0.2 ppm In).

Pyrrhotin aus den Erzen der Walchen enthält im Mittel 180 ppm Co und 43 ppm Ni, bei Co/Ni-Verhältnissen von 0.01-7.6 (Median 4.3). Die Konzentrationen von weiteren Spurenelementen sind gering; allerdings fallen ein Median von 1.9 ppm Ag (Maximalwert 21 ppm), ein

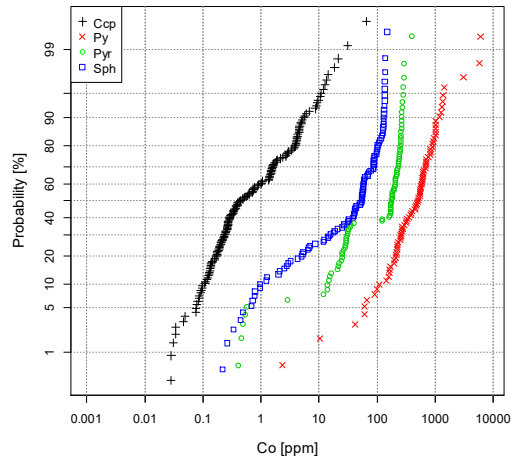
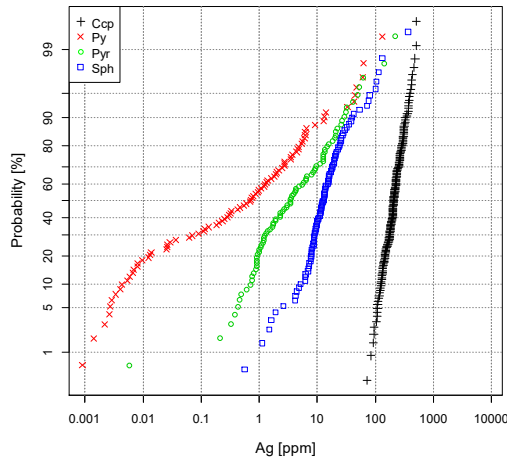
Maximalwert von 0.55 ppm Au, und ein Medianwert von 2 ppm Bi (Maximalwert 262 ppm) auf, was auf Einschlussphasen hindeutet.

Chalkopyrit hat hohe Sn-Konzentrationen (Median 1532 ppm), neben Ag (203 ppm) und In (47 ppm). Zinngehalte bis zu 0.89 % können auf Einschlüsse von Stannin hinweisen. Quecksilberkonzentrationen erreichen bis zu 131 ppm und liegen im Mittel bei 25 ppm. Der maximale Goldgehalt beträgt 1.9 ppm und korreliert nicht mit erhöhtem Ag, allerdings mit Pb und Sb.

Die Verteilung einiger Spurenelemente zwischen den Hauptsulfidphasen Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit wird in Abbildung 7 illustriert.

Tabelle 8. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=57), Pyrit (66), Chalkopyrit (139) und Sphalerit (109) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Walchen, Steiermark. Maximalwerte sind gelb hinterlegt.

(ppm)	Pyrrhotin			Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	24.3	26.3	22.9	19.5	20.2	17.4	11.8	13.2	9.5	73	131	42
Fe										84300	88700	77900
Co	181	254	29	544	814	253	0.34	1.54	0.19	55	97	12
Ni	44	49	37	13.3	25.7	8.8	1.52	2.20	0.97	0.058	0.176	0.021
Cu	0.6	6.8	bdl	1.2	7.8	0.1				288	690	178
Zn	1.70	8.90	0.61	0.93	6.75	0.04	403	570	333			
Ga	0.065	0.085	0.052	0.057	0.099	0.044	1.75	4.68	0.83	1.53	4.3	0.91
Ge	0.113	0.142	0.079	0.111	0.135	0.079	0.77	1.66	0.47	0.069	0.102	0.035
As	0.13	1.07	0.05	1091	1340	813	0.37	2.6	0.13	0.09	0.25	0.04
Se	15.4	22.5	11.5	9.6	11.8	5.6	19.0	26.3	12.8	23.1	29.3	17.3
Mo	0.11	0.16	0.03	0.04	0.06	0.02	0.01	0.04	bdl	bdl	0.003	bdl
Ag	1.76	4.30	0.93	0.29	1.23	0.01	204	249	162	12	20	8.6
Cd	0.07	0.18	bdl	0.09	0.20	0.02	6.2	11.6	4.4	1592	2092	1364
In	0.005	0.012	0.003	0.004	0.015	bdl	46.8	67.4	35.8	98	173	64
Sn	0.09	0.25	0.04	0.14	0.69	0.03	1532	2625	397	1.13	3.73	0.54
Sb	0.61	1.54	0.20	0.69	4.7	0.05	5.9	12.1	4.0	3.1	8.4	1.1
Au	0.003	0.021	bdl	0.003	0.017	bdl	0.028	0.081	0.008	na	na	na
Hg	0.97	1.7	0.41	0.58	1.00	0.30	24.9	39.1	13.2	na	na	na
Tl	0.013	0.059	0.003	0.029	0.248	0.002	0.065	0.171	0.026	0.012	0.056	bdl
Pb	6.9	35.6	2.2	14	190	0.8	13.7	80.5	3.2	12	270	3
Bi	1.83	5.1	0.48	0.52	2.51	0.06	0.53	2.78	0.08	0.81	3.1	0.14
Co/Ni	4.4	5.8	2.3	30.5	62.4	15.9	0.27	1.07	0.10	309	1262	30



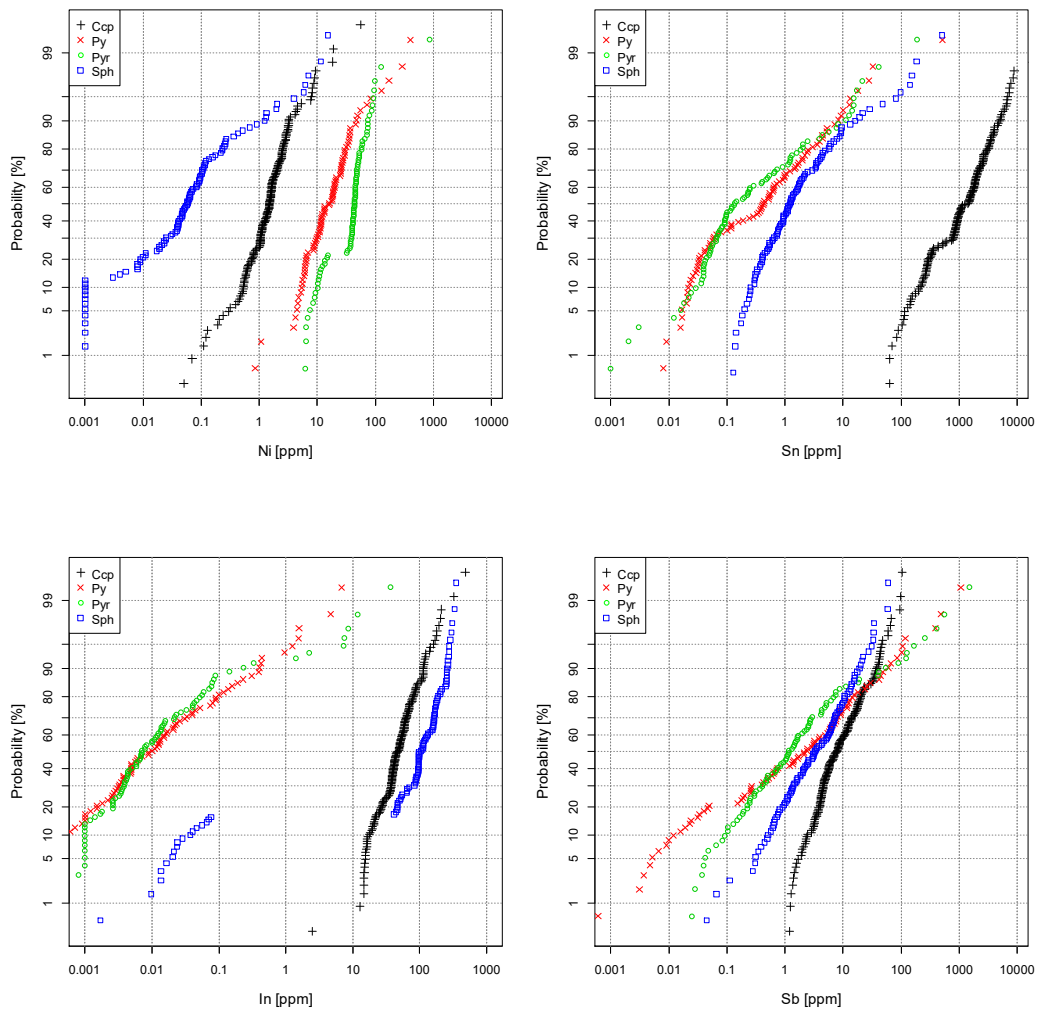


Abbildung 7. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem Sulfidvorkommen Walchen, Steiermark

Die Daten belegen, dass die Anreicherung des Metalls Indium zu etwa gleichen Anteilen auf Sphalerit und Chalkopyrit beschränkt ist. Silber und Zinn sind größtenteils an Chalkopyrit, und nur untergeordnet an Sphalerit gebunden. Die Verteilung von Kobalt wird durch Pyrit und Pyrrhotin gesteuert, jene von Nickel durch Pyrrhotin. Die Verteilungskurven von Antimon treffen sich für alle Phasen bei P50 im Bereich von 1-10 ppm; hier liegt somit keine bevorzugte Präferenz für eine Mineralphase vor. Es ist zudem davon auszugehen, dass Sb vor allem durch Einschlüsse von Tetradrit kontrolliert wird.

Der Datensatz zu Sulfidphasen aus dem Vorkommen Walchen umfasst nunmehr 371 LA-ICP-MS Analysen (139 cp, 66 py, 57 po, 109 sph), die an etwa 20 Schliffpräparaten durchgeführt worden sind. Aus den Medianwerten der Spurenelemente sowie der Mittelwerte der Mineralproportionen können unter der Annahme von 423,470 Tonnen Erzreserve (reines Sulfiderz; Unger 1968) folgende Metallmengen berechnet werden: knapp 100 Tonnen Co, 12 Tonnen Ni, 13.4 Tonnen Ag und 4.5 Tonnen In; dabei sind die Beiträge im Galenit und akzessorischen Phasen (z.B. Fahlerze) noch nicht berücksichtigt (Tabelle 9).

Tabelle 9. Mengenabschätzung für Spurenelemente aus Walchener Sulfiderz unter Annahme von 100% Ausbringen

Element	Pyrit	Pyrrhotin	Chalkopyrit	Sphalerit	Galenit	Gesamt
Erzzusammensetzung (Mittelwert) %	21.78	59.22	3.78	14.71	0.51	100
In (ppm)	0.004	0.005	98	47	n.b.	
Ag (ppm)	0.29	2	12	204	n.b.	
Co (ppm)	544	179	55	0.34	n.b.	
Ni (ppm)	13	43	0.06	1.52	n.b.	
In (t)	0.0004	0.001	1.57	2.93		4.50
Ag (t)	0.027	0.50	0.19	12.71		13.43
Co (t)	50.2	44.9	0.88	0.022		95.96
Ni (t)	1.20	10.8	0.001	0.095		12.08

5.2. Haidbachgraben

Am Haidbachgraben westlich oberhalb des Felbertales liegt eine komplexe stratiforme Ni-Cu-(Co-PGE-Au) Mineralisation in Hornblenditen und Chloritschiefern der subpenninischen, wahrscheinlich altpaläozoischen Habach Formation vor. Die Mineralisation wurde kürzlich neu bearbeitet (Schwabl 2016; Schwabl et al. 2015, 2016; Melcher et al. 2017). Sie besteht vor allem aus Pyrrhotin und Pyrit (gemeinsam 75-92% der Sulfide), Chalkopyrit (1.4-19.2% der Sulfide) und Pentlandit (6.3-6.8%). Sphalerit und Ni-Co-Sulfarsenide sind untergeordnet. Akzessorisch treten eine Reihe seltener Minerale auf: Hessit und Argentopentlandit als wichtige Silberträger; Elektrum und Petzit als Goldphasen; Tarkianit und ein Re-Pb Sulfid als Rheniumträger; Sperrylith als Platinphase sowie verschiedene Pd-Telluride, Bismuttelluride und Bi-Te-Sb Verbindungen als Palladiumträger. Aufgrund der geringen Korngrößen konnten die Sphalerite nicht mittels LA-ICP-MS analysiert werden. Es wurden jedoch Analysen an Pyrit, Pyrrhotin und Chalkopyrit durchgeführt.

Chalkopyrit enthält im Mittel (Median) 34 ppm Ag und 100 ppm Se, aber kaum Sn (4 ppm), In (2 ppm), Ge (0.6 ppm), Sb (0.3 ppm) oder Bi (0.3 ppm) (Tabelle 10). Interessanterweise ist der Cadmiumgehalt mit 51 ppm der zweithöchste (nach Peitingalm) aller im vorliegenden Projekt analysierten Chalkopyritpopulationen. Pyrit ist sehr reich an As (Md ca. 2900 ppm), Co (3754 ppm) und Ni (934 ppm), sowie Se (37 ppm). Die Konzentrationen der HT-Metalle Ge, Ga und In liegen deutlich unterhalb von 0.3 ppm. Pyrrhotin hat deutlich höhere Ni-Konzentrationen (Md, 5710 ppm), weniger Co (40 ppm) und viel Se (160 ppm). Der Ag-Gehalt ist mit 1.6 ppm höher als im Pyrit (0.1 ppm).

Aufgrund der Identifikation von diskreten Rheniumphasen als Einschlüsse in Pyrit wurde das Isotop ^{185}Re analysiert; da kein geeignetes Referenzmaterial zur Verfügung stand, werden nur die Zählraten pro Sekunde (cps) angegeben. Es zeigen sich lokal leicht erhöhte Zählraten im Pyrrhotin (bis 155 cps), Pyrit (bis 900 cps) und Chalkopyrit (bis 76 cps); solch erhöhte Werte korrelieren mit Ni, Mo und Pb – dies wird als Hinweis auf eine Assoziation mit akzessorischem Molybdänit, einer selten auftretenden Re-Pb Sulfidphase oder (im Falle von Ni) auf eine Assoziation mit Ni-reichem Pyrit gedeutet.

Das Spurenelementbudget im Sulfiderz am Haidbach wird für Ag klar vom Chalkopyrit, neben den diskreten Silberträgern wie Hessit, bestimmt (Abbildung 8). Kobalt und Nickel werden von Pyrit und Pyrrhotin dominiert, neben dem Ni-Fe-Sulfid Pentlandit. Die geringen Indiumgehalte von Chalkopyrit spielen keine Rolle bei einer wirtschaftlichen Betrachtung der Erze.

Tabelle 10. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=17), Pyrit (68), und Chalkopyrit (53) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Haidbachgraben, Felbertal, Salzburg

	Pyrrhotin			Pyrit			Chalkopyrit		
(ppm)	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	12.96	18.76	10.43	12.76	16.57	11.05	8.1	27	6.5
Co	40	133	0.19	3754	6675	2818	0.35	1.37	0.08
Ni	5710	8420	4540	934	1346	695	64	240	38
Cu	3.3	112	0.7	54	282	2.8			
Zn	2.0	2.3	1.35	2.9	4.9	2.2	568	730	456
Ga	0.04	0.05	0.03	0.04	0.08	0.04	0.09	0.15	0.06
Ge	0.87	0.98	0.82	0.26	0.42	0.21	0.57	0.68	0.50
As	0.20	0.96	0.03	2880	3673	1157	1.1	3.9	0.4
Se	160	168	147	37	73	28	98	117	86
Mo	0.059	0.067	0.041	0.010	0.021	0.010	0.013	0.035	0.010
Ag	1.56	14.2	0.99	0.098	0.34	0.012	33.5	58.8	20.7
Cd	0.23	0.55	bdl	0.03	0.28	bdl	51	70	35
In	0.003	0.006	bdl	0.004	0.006	0.002	2.0	2.7	0.9
Sn	0.058	0.082	0.024	0.002	0.021	bdl	4.1	7.9	1.8
Sb	0.021	0.168	0.006	0.26	0.55	0.09	0.34	0.69	0.16
Au	bdl	0.012	bdl	0.003	0.022	bdl	0.04	0.08	0.008
Hg	0.43	0.61	0.15	0.02	0.12	bdl	1.03	1.99	0.44
Tl	0.004	0.063	0.001	0.002	0.009	bdl	0.027	0.12	0.007
Pb	2.35	3.89	1.36	1.6	3.3	0.3	7.6	15.5	5.1
Bi	0.38	0.55	0.27	0.47	1.26	0.11	0.29	0.49	0.12
Co/Ni	0.005	0.014	0.00003	3.64	6.6	2.3	0.003	0.011	0.0005

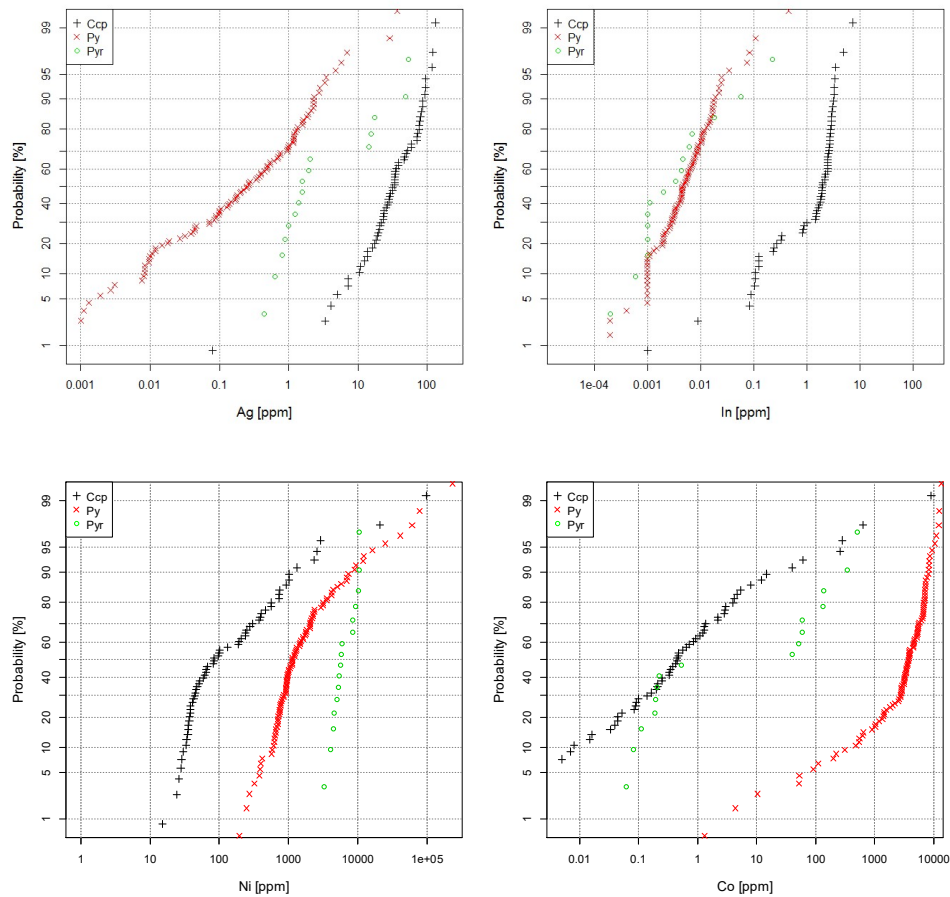


Abbildung 8. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurelemente in Pyrit, Pyrrhotin und Chalkopyrit aus dem Sulfidvorkommen Haidbachgraben, Salzburg

5.3. Hochfeld

Vom Bergbau Hochfeld im Untersulzbachtal – intermittierend aktiv seit 1520 bis 1945, heute Schaubergwerk – stand nur eine frische Sulfiderzprobe zur Verfügung (Beprobung 2015). Die Mineralisation besteht aus Chalkopyrit (Hauptmineral, H), Pyrit (H), Markasit (H), Pyrrhotin (H), Galenit (Begleitmineral, B), Sphalerit (B), Covellin (B), Digenit (B), Magnetit (B), Ilmenit (B), Bornit (B), Cubanit (B), Molybdänit (B), Cosalit (B), Gustavit (B), Stützit (B), Hessit (B), Altit (B), Tetradymit (B), Tellurobismut (IRIS; Seemann et al., 1993). Die stratiformen Erze treten in metamorphen Gesteine der altpaläozoischen „Habachformation“ auf, vor allem in Biotit-Chlorit-Schiefer. Weitere Nebengesteine sind Albitgneis, Muskovitquarzit und Muskovit-Chloritschiefer. Der Erzgehalt schwankt zwischen 3 und 50 %, der Cu-Gehalt wird mit 4-8.5% im 18./19. Jh. angegeben. Aus historischen Daten wurde eine Gesamtproduktion von 450 t Cu aus maximal 30.000 t Fördererz für die Zeit von 1525 bis 1854 errechnet (Lerch et al., 2009). Edelmetalle wurden aus Hochfelder Kupfererz nicht erzeugt.

Die Spurenelementkonzentrationen von koexistierendem Pyrit und Chalkopyrit in einer Probe (FM127) sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Pyrit ist arm an Arsen und dominiert durch Kobalt, mit Co/Ni = 5. Auffallend ist der hohe Mo-Gehalt; die starke Variation und das gleichzeitige Auftreten von erhöhten Mo-Konzentrationen im Chalkopyrit legt die Existenz von Molybdänit-Einschlüssen nahe. Einige Mischanalysen enthalten bis zu 1900 ppm Mo. Hohe Mo-Gehalte korrelieren auch mit Re, sowie hohe Pb-Gehalte mit Bi. Chalkopyrit ist an Ag angereichert (70 ppm) sowie moderat an Sn (10 ppm) und Se (86 ppm), sonst aber ebenfalls arm an Spurenmetallen. Die Hochtechnologiemetalle Ga, Ge und In sind in geringen Konzentrationen vor allem im Chalkopyrit vertreten (6 ppm In). Das Potenzial für diese Elemente sowie für Co ist daher gering. Der maximale Goldgehalt im Datensatz beträgt 0.25 ppm.

Tabelle 11. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=10) und Chalkopyrit (26) aus einer Erzprobe vom Hochfeld, Untersulzbachtal, Salzburg

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	8.2	8.9	7.9	5.3	5.8	5.1
Co	224	231	193	0.09	3.2	0.04
Ni	45	57	40	0.13	0.55	0.07
Cu	149	410	38	342900	344825	337900
Zn	3.6	11	3.0	250	279	226
Ga	0.04	0.08	0.03	0.47	0.55	0.41
Ge	0.16	0.17	0.15	0.42	0.47	0.38
As	9.6	9.9	9.2	2.5	3.1	2.1
Se	32	33	29	86	94	83
Mo	70	131	37	2.4	70	bdl
Ag	0.17	0.74	0.05	70	80	47
Cd	0.12	0.16	0.09	5.6	6.6	4.7
In	0.004	0.014	nd	6.3	6.9	5.7
Sn	0.02	0.04	0.01	10.2	10.9	9.6
Sb	0.09	0.11	0.03	1.4	2.1	0.8
Au	0.001	0.005	bdl	0.02	0.05	0.005
Hg	bdl	0.12	bdl	0.9	1.2	0.6
Tl	bdl	bdl	bdl	0.02	0.05	bdl
Pb	3.7	225	1.6	5.3	8.7	2.8
Bi	0.36	1.8	0.15	2.3	3.9	0.9
Co/Ni	4.64	5.21	4.35			

5.4. Brenntal

Die stratiformen Erzlager oder Gänge des Brenntalreviers im Pinzgau liegen geologisch im Grenzbereich von Habachserie zu den Sedimenten der Modereck-Decke. Das Vorkommen war im Mittelalter bedeutend und zuletzt 1952 in Betrieb. Derzeit sind 2 Stollen befahrbar (Unsere liebe Frau; Kaltes Grübl). Mangels anstehendem Erz wurde allerdings zum großen Teil auf Haldenproben zurückgegriffen, die Josef Seifriedsberger 2016 gesammelt hat; diese stammen von den Halden Martin, Ruperti und Johann Baptist (Brandner, in Arbeit). Als Haupterzphasen sind beschrieben: Pyrit, Chalkopyrit; als Begleitminerale Markasit, Pyrrhotin, Arsenopyrit, Sphalerit, Galenit, Fahlerz, Hämatit, Magnetit, gediegen Kupfer, Covellin, Chalkosin; als Sekundärminerale Limonit, Azurit, Malachit, Chalkanthit, Cuprit und Melantherit. Das Revier wurde von Kling et al. (1997) lagerstättenkundlich bearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit wurden 4 Erzproben mittels LA-ICP-MS analysiert (Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit) (Tabelle 12). Die Sulfide im Brenntal zeichnen sich durch sehr niedrige As-Konzentrationen in allen Mineralen aus. Kobalt und Ni sind im Pyrit mäßig angereichert, würden aber keine wirtschaftliche Bedeutung haben. Die Hochtechnologiemetalle Ga und Ge sind nicht angereichert; Werte von 3 ppm Ge und 7 ppm Ga werden kaum überschritten. Indium ist jedoch im Sphalerit mit 42.5 ppm (maximal 79 ppm) angereichert; die Gehalte im Chalkopyrit sind mit etwa 8 ppm deutlich geringer. Chalkopyrit ist der Hauptträger von Ag (48 ppm), Sn, Sb und Bi, jedoch in nur recht geringen Konzentrationen. Fallweise in allen Hauptsulfiden auftretende hohe Molybdänkonzentrationen (bis 620 ppm) sind wahrscheinlich auf submikroskopische Einschlüsse von Molybdänit zurückzuführen; dies wurde am Rasterelektronenmikroskop bestätigt (Brandner, in Vorb.).

Tabelle 12. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=39), Chalkopyrit (42) und Sphalerit (36) aus der ehemaligen Lagerstätte Brenntal, Salzburg

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	8.3	11.6	8.1	6.1	7.7	5.7	15.6	19.5	13.2
Co	252	301	54	0.12	1.12	0.03	1.1	3.6	0.13
Ni	70	196	53	0.16	1.05	0.08	0.14	0.22	0.06
Cu	142	450	13				402	720	97
Zn	11	55	2.6	166	398	115			
Ga	0.044	0.119	0.031	0.236	0.435	0.160	0.479	1.208	0.255
Ge	2.67	2.85	0.15	1.28	1.97	0.413	0.338	0.729	0.168
As	14.8	36.3	8.4	1.15	2.15	0.31	0.68	0.73	0.17
Se	19.1	32.5	9.7	76	101	57	114	141	75
Mo	9.0	65	0.36	0.07	4.6	bdl	0.02	1.95	bdl
Ag	0.25	0.84	0.05	48	69	37	4.9	13.4	2.7
Cd	0.16	0.55	bdl	3.2	5.1	1.9	3920	5049	2913
In	0.005	0.015	bdl	7.72	8.56	6.49	42.5	62.7	33.0
Sn	0.027	0.064	bdl	11.0	14.0	5.1	0.21	0.40	0.16
Sb	0.131	0.465	0.013	1.44	2.79	0.61	0.91	2.35	0.39
Au	na	na	na	0.021	0.114	Bdl			
Hg	0.08	0.22	0.006	0.85	1.20	0.59	1233	2090	495
Tl	0.006	0.014	bdl	0.04	0.09	0.02	0.013	0.024	0.006
Pb	5	59	1.0	21	118	6.4	20	65	6.5
Bi	0.67	3.13	0.06	1.51	5.04	0.68	1.44	3.27	0.49
Co/Ni	3.09	4.56	0.67						

5.5. Peitingalm

Im Bereich der Peitingalm am Gamskogel (Habachtal) gab es seit dem 16. Jahrhundert Bergbauaktivitäten auf Edelmetalle (i.w. Silber; Gruber 2000). Der Bergbau wurde der Sage nach durch einen Bergsturz beendet. Bei der Begehung am 4.8.2017 wurden die Stollen 7, 6 und 5 offen vorgefunden und konnten befahren und beprobt werden. Die Mundlöcher sind im Bereich um 47.22778°N 12.32400°E (WGS 84). Die Vererzung selbst ist an einen massiven steilstehenden Quarzgang mit mehreren Metern Mächtigkeit gebunden. Der Gang ist bis auf wenig Chalkopyrit unvererzt, die Vererzung sitzt am Kontakt zu den umgebenden Phylliten in einer pyritreichen Zone von einigen Zentimetern Mächtigkeit mit teilweise kupfergrüner Verwitterung. Als Erzphasen sind beschrieben: Galenit (H), Chalkopyrit (B), Fahlerz (B), Pyrit (B), Küstelit (B), Stephanit (B), Magnetit (B), Limonit (S), Anglesit (S), Cyanotrichit (S), Alunit (S). Paar (2000) stellt das Vorkommen zum Golderzbezirk Schellgaden-Oberdorf.

Für die LA-ICP-MS Analytik wurden Proben aus der Anschliffsammlung von Prof. Werner Paar verwendet. Die Pyrite sind recht arm an As (maximal 614 ppm), Co (max 1000 ppm) und Ni (max 500 ppm), bei Medianwerten um 100 ppm für Co und Ni sowie nur 28 ppm für As (Tabelle 13). Das Co/Ni-Verhältnis liegt etwa bei 1. Chalkopyrit hat niedrige Ag und Sn-Konzentrationen, enthält aber Zn und Cd. Die Konzentrationen der Hochtechnologiemetalle Ga, Ge und In liegen unter 1 ppm. Mischanalysen (Einschlüsse in Pyrit) führen bis zu 360 ppm Mo, 310 ppm Ag, 152 ppm Sn, 161 ppm Sb und 250 ppm Au; letztere Analyse legt eine Gold-Feinheit von 45 (Elektrum) nahe. Einige Analysen an Chalkopyrit zeigen bis 5000 ppm Ag ohne entsprechende Anreicherung von Au, bei teilweise jedoch deutlich erhöhten Sn, Sb und Hg Konzentrationen; hier dürfte es sich um Einschlüsse von Ag-Sulfiden, vielleicht auch Ag-reichem Fahlerz und Stannit handeln.

Tabelle 13. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=105) und Chalkopyrit (20) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Peitingalm, Habachtal, Salzburg

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	8.2	8.8	7.0	5.8	6.1	4.9
Co	94	194	43	0.02	0.16	bdl
Ni	124	174	42	0.15	2.2	bdl
Cu	27	159	2	343950	346000	315275
Zn	1.7	9.4	1.1	309	417	231
Ga	0.02	0.03	0.02	1.1	1.3	0.9
Ge	0.07	0.10	0.04	0.53	0.58	0.45
As	28	73	19	0.7	1.9	bdl
Se	7.3	11.4	3.14	89	100	83
Mo	0.003	0.04	bdl	0.02	0.04	bdl
Ag	0.35	1.28	0.04	7.5	13.4	6.0
Cd	0.08	0.47	bdl	65	87	57
In	bdl	bdl	bdl	0.69	0.73	0.62
Sn	0.014	0.025	bdl	1.8	2.4	1.5
Sb	0.52	1.83	0.09	0.27	1.88	0.08
Au	0.025	0.061	bdl	0.011	0.026	bdl
Hg	0.3	0.75	bdl	3.2	4.3	1.8
Tl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.013	bdl
Pb	3.4	15.6	0.5	0.37	1.66	0.178
Bi	0.30	1.28	0.05	0.01	0.03	bdl
Co/Ni	1.03	1.65	0.62			

5.6. Sprinzgasse/Rotschopfalm

Das kleine Vorkommen von stratiformen Sulfiderzen im obersten Mur-Tal wurde von Werner Paar beprobt; die untersuchten Anschliffe stammen aus seiner Sammlung. Der Bergbau wurde 1564 erstmals erwähnt und war bis 1806 in Betrieb. In den Jahren 1934-1940 durchgeführte Untersuchungen zeigten durchschnittliche Goldgehalte von 2-10 Gramm und Silbergehalte von 3-15 Gramm pro Tonne (Eder 1934, Günther 2000, Gruber 2000). Als Hauptminerale werden Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit genannt, als Nebengemengteile Hämatit, Arsenopyrit, Fahlerz, Covellin, Chalkosin und Gold. Die Erze sind an Metasedimente und Vulkanite (Murtörl-Serie, Äquivalent der Habach-Gruppe) der subpenninischen Modereck-Decke gebunden.

In den untersuchten Anschliffen sind die Sulfide stark miteinander verwachsen, so dass nur wenige Analysen statistisch ausgewertet werden konnten. Von den insgesamt 40 durchgeführten Analysen verbleiben nur 5 Pyrite und 8 Chalkopyrite; im Vorgängerprojekt wurden bereits 60 Sphaleritanalysen an drei Anschliffen durchgeführt (Tabelle 14). Die Sulfide der Sprinzgasse sind reich an Ga (bis 93 ppm), mit $Ga_{sph} > Ga_{cp} \gg Ga_{py}$, und somit die Ga-reichsten Sulfiderze der untersuchten Vorkommen. Auffallend sind zudem die hohen Hg-Konzentrationen in allen untersuchten Phasen (meist 10-30 ppm, bis 0.5% Hg in Mischanalysen) sowie erhöhte Se-Konzentrationen ($Se_{sph} > Se_{cp} > Se_{py}$). Pyrit ist As-reich und weist mit $Co/Ni = 0.2$ eine ungewöhnlich Ni-dominierte Zusammensetzung auf; Co ist eher im Sphalerit angereichert. Chalkopyrit ist Ag- (Median 322 ppm) und Sn-reich (307 ppm) und führt wenig In und Ge; in den Sulfiden der Sprinzgasse ist Ge im Chalkopyrit höher als im Sphalerit. Erhöhte In-Konzentrationen (ca. 30 ppm) wurden im Sphalerit von Probe SPR1 neben erhöhten Cu-Konzentrationen detektiert; in zwei weiteren analysierten Schliffen betragen die In-Konzentrationen im Sphalerit nur <5 ppm. Blei und As-reiche Pyritanalysen, die von der statistischen Auswertung ausgeschlossen wurden, führen bis zu 18 ppm Au und bis zu 50 ppm Bi; in den stöchiometrischen Sulfiden sind die Goldgehalte mit 0.2 ppm im Chalkopyrit am höchsten.

Tabelle 14. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=5), Chalkopyrit (8) und Sphalerit (61) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Sprinzgasse, oberstes Murtal, Salzburg

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	10.9	11.1	10.3	6.9	7.3	6.5	1243	1278	1132
Fe							72620	74025	71530
Co	30	34	16	7.9	8.1	7.3	16	88	12
Ni	106	151	86	75	82	56	2.1	3.1	0.7
Cu	1.0	2.2	0.9	293050	294900	292500	112	149	105
Zn	13	42	8	694	977	503			
Ga	0.10	0.35	0.05	57	63	53	72	87	65
Ge	0.06	0.09	0.05	0.52	0.55	0.48	0.27	0.35	0.24
As	3190	4490	894	403	440	360	0.42	0.60	0.36
Se	8.8	14.9	6.9	19	20	17	48	56	45
Mo	bdl	0.003	bdl	0.005	0.028	0.003	0.04	0.05	0.036
Ag	0.36	0.37	0.16	322	394	251	3.0	4.0	2.6
Cd	0.92	0.97	0.31	20	30	15	3765	3880	3695
In	0.006	0.007	0.005	1.1	1.2	1.06	0.78	27.7	0.40
Sn	0.075	0.141	0.026	307	320	303	0.72	1.61	0.63
Sb	12.3	99.4	3.34	7.6	10.2	2.6	0.94	2.52	0.39
Au	0.05	0.25	0.014	0.13	0.21	0.101			
Hg	35.1	44.8	19.6	12.6	18.3	11.1	18.3	32.3	15.8
Tl	0.021	0.024	0.009	0.011	0.037	bdl	0.003	0.006	0.001
Pb	370	640	72	134	733	5.5	1.6	4.1	1.0
Bi	0.031	0.044	bdl	0.007	0.027	bdl	0.002	0.005	0.0016
Co/Ni	0.22	0.38	0.16						

5.7. Radhausberg

Das Revier Radhausberg (auch Rathausberg) bei Bockstein war im ausgehenden Mittelalter Europas größter Goldproduzent. Es war von 1342 mit Unterbrechungen bis 1917 aktiv. Der historisch höchste Ertrag im Bergbaurevier Gastein-Rauris wird für das Jahr 1557 mit 830 kg Gold und 2723 kg Silber angegeben, wobei 87% des Goldes und 73% des Silbers aus Gastein stammten (Gruber 2000, 2018). Die Ganglagerstätte sitzt im Zentralgneis auf (Siglitzgneis) und führt sehr viele Sulfidminerale. IRIS nennt Pyrit und Arsenopyrit als Hauptminerale, als Nebengemengteile Sphalerit, Galenit, Hämatit, Gold, Chalkopyrit, Bismuthinit, Cobaltit, Tetradymit, Cosalit, Galenobismutit, Sulfosalze der Lillianit-Gustavit-Reihe, Matildit, Friedrichit, Vikingit, Heyrovskit, Hessit und Gladit.

Die untersuchten Proben wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit aus Haldenmaterial am Radhausberg und am Bockhartsee entnommen (Doppelmayer 2019). Mikroskopische Untersuchungen erbrachten, neben Gold und Elektrum mit 6-45 % Ag den ersten Nachweis von Uytnebogaardit Ag_3AuS_2 im „Tauerngold“ (Lokalität Bockhartsee).

Von 84 durchgeführten Analysen an Pyriten wurden 70 statistisch ausgewertet (Tabelle 15); Chalkopyrit war nicht in ausreichender Korngröße vorhanden. Pyrit ist außerordentlich arsenreich, sonst aber sehr arm an Spurenelementen. Kobalt und Nickel erreichen nur in Einzelanalysen Werte >100 ppm (maximal 1100 ppm Ni). Die Goldgehalte liegen im Mittel bei 0.4 ppm; Einzelwerte erreichen bis zu 19 ppm und korrelieren meist mit erhöhten Ag-Konzentrationen. Bei Analysen mit hohen As (bis 27%) und Pb-Konzentrationen (bis 1.4%) handelt es sich um Mischanalysen mit Arsenopyrit und Galenit; diese enthalten bis zu 18.9 ppm Au und 10.4 ppm Ag. Dreiundzwanzig von 84 Messpunkten weisen Au Konzentrationen >1 ppm aus. Unter der Annahme, dass es sich dabei um Einschlüsse von Gold/Elektrum handelt, liegt deren Medianzusammensetzung bei 40% Au und 60% Ag, bei einer Schwankungsbreite zwischen 8 und 89% Au.

Tabelle 15. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit ($n=70$) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Radhausberg, Bockstein, Salzburg

	Pyrit		
(ppm)	Md	P75	P25
Mn	9.9	11.6	7.6
Co	5.0	36	0.9
Ni	5.8	17.3	1.3
Cu	4.9	13.7	1.7
Zn	1.8	4.1	1.4
Ga	0.04	0.08	0.03
Ge	0.08	0.11	0.06
As	2840	4191	1698
Se	1.0	1.9	0.1
Mo	0.004	0.012	bdl
Ag	0.78	2.89	0.29
Cd	0.06	0.27	bdl
In	0.005	0.010	0.002
Sn	0.09	0.86	0.03
Sb	0.31	0.69	0.09
Au	0.37	0.98	0.13
Hg	1.47	2.64	0.57
Tl	0.01	0.03	0.002
Pb	16	68	2.1
Bi	2.7	10.7	0.4
Co/Ni	0.90	2.11	0.38

5.8. Leogang

Der Bergbau Schwarzleo im „Polymetallischen Erzbezirk Tirolisch-Norisches Deckensystem - Wildseeloder-Einheit (Leogang)“ war mit Unterbrechungen vom Mittelalter bis 1919 aktiv und ist seit 1989 als Schaubergwerk teilweise zugänglich. Die polymetallischen Vererzungen sind an obersilurische-oberdevonische Karbonatgesteine ("Südfazies-Dolomit") geknüpft und demnach schichtgebunden. Es sind mehrere Erzkörpertypen, auch in Hinblick auf die Mineralparagenese zu unterscheiden. Von größerer Bedeutung waren Brekzienerze (lokal ausgebildet) und eine stockwerksartige Fahlerz-Vererzung. Nickel- und Kobalterze sind vor allem an Schiefereinlagerungen gebunden ("Schwarze Klüfte"). Die kupfer- und silberreichen sowie quecksilberführenden Paragenesen des Erasmusrevieres treten vermutlich strukturkontrolliert, aber sehr absetzig auf. Die letzten Bergbauaktivitäten im Erasmusrevier fanden in der 2. Hälfte des 19. Jh. statt, die Stilllegung erfolgte 1885. Nach einer 1986 durch die BBU (Dr. I. Cerny) durchgeführten Übersichtsbemusterung im Bereich des Barbara-Danielstollens ergibt sich folgender Schwankungsbereich von Metallgehalten (%): Cu 0.08 - 4.7 (im Mittel 0.6), Ni 0.02-0.3 (0.1) und Co 0.006-0.15 (kein Mittelwert). Die Kupfervorräte des Vorkommens (Stand 1975, Metallinhalt in t) werden mit 2000 angegeben, was aufgrund der noch zugänglichen Aufschlüsse zu niedrig erscheint. Über die Ni, Co, Ag- und Hg-Vorräte liegen keine Angaben vor. Sie dürften für Ni und Co nach vorsichtigen Schätzungen in der Größenordnung von je 500-1000 t liegen. Die erzeichen Abschnitte oberhalb des Talniveaus können in allen Teilrevieren bis auf unbedeutende Reste als abgebaut gelten. Eine Teufenfortsetzung der Vererzung ist anzunehmen, wurde aber bis jetzt nur im Bereich des Erasmusrevieres durch den dort umgegangenen Tiefbau erkundet. Die mineralogische Zusammensetzung der Erze ist bis auf die Fahlerzföhrung der stockwerksartigen Kluffvererzung, an die ein Teil des Nickel- und Kobaltgehaltes gebunden ist, komplex. Derzeit (2018-2019) wird das Vorkommen durch die Firma High Grade Metals exploriert².

Die untersuchten Proben wurden am 26.05.2016 durch Peter Onuk und Tom Unterweissacher aus dem Mariahilfstollen, Neuschurf- und Christophstollen entnommen. Die Sulfiderze föhren alterierten Pyrrhotin als Hauptphase neben Sphalerit, Galenit und Chalkopyrit. Laut IRIS umfasst die Paragenese in Schwarzleo weiters Tennantit, Bornit, Pyrit, Quecksilber, Silber, Kupfer, Zinnober, Antimonit, Covellin, Digenit, Chalkosin, Gersdorffit und seltene Minerale wie Donharrisit Ni_3HgS_3 , Kongsbergit (Au,Hg) und Balkanit $Cu_9Ag_5HgS_8$. Paar & Chen (1985) haben im Revier unter anderem auch Renierit $(Cu^{1+},Zn)_{11}Fe_4(Ge^{4+},As^{5+})_2S_{16}$ als erstes Ge-Mineral für Österreich nachgewiesen, sowie Polydymit und Millerit als Ni-Träger, Mawsonit (Sn), Colusit (V) und andere.

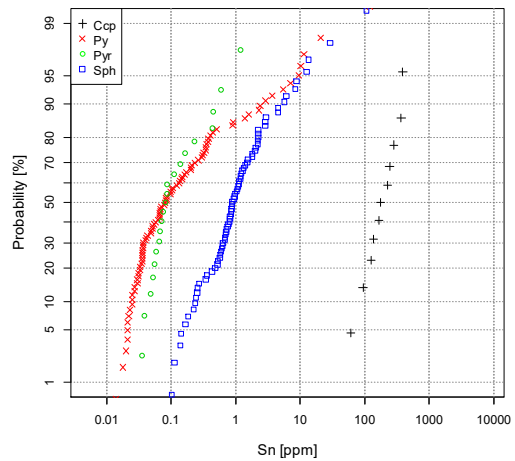
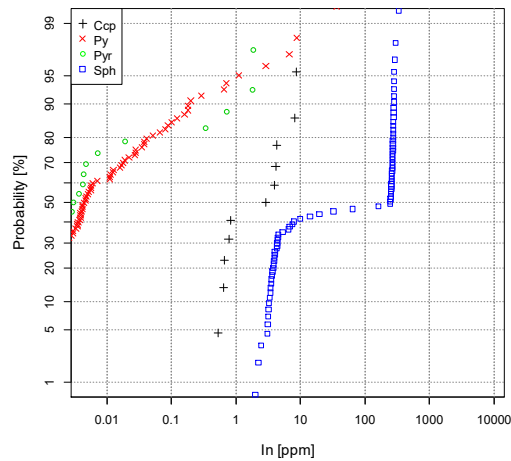
An 4 Proben wurden LA-ICP-MS Analysen an Pyrrhotin (Lg15), Pyrit (Lg16, 17) und Chalkopyrit (Lg3, Lg6) durchgeführt (Tabelle 16, Abbildung 9). Neben diskreten Co-Phasen wird Co in Leogang in ähnlichen Konzentrationen in Pyrrhotin und Pyrit eingebaut. Jedoch auch Sphalerit föhrt signifikante Co-Konzentrationen. Nickel ist gleichmäÙig in Pyrrhotin, Pyrit und Chalkopyrit verteilt. Gallium ist im Sphalerit etwas höher als im Chalkopyrit; Umgekehrtes gilt für Ge. Die Arsenkonzentrationen sind generell sehr niedrig, auch im Pyrit; dies könnte als Hinweis auf eine Pyritisierung des Pyrrhotin gewertet werden. Silber ist sowohl im Chalkopyrit als auch im Sphalerit mit Werten von 10-30 ppm angereichert. Indium ist zum größten Teil an Sphalerit gebunden (md 246 ppm), und nur überraschend gering im Chalkopyrit vertreten (4 ppm). Antimon ist gleichmäÙig auf Sphalerit und Chalkopyrit verteilt. Quecksilberkonzentrationen sind im Chalkopyrit stark erhöht; im Sphalerit wurde kein Hg bestimmt. Die

² www.highgrademetals.com.au

Häufigkeitsverteilungen einiger Spurenelemente sind in Abbildung 9 aufgetragen. Bei der Verteilung von Indium in Sphalerit und Chalkopyrit ist offensichtlich, dass verschiedene Populationen vorliegen. Eine repräsentative Probenahme konnte nicht durchgeführt werden.

Tabelle 16. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=16), Pyrit (73), Chalkopyrit (8) und Sphalerit (78) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Schwarzleo, Leogang, Salzburg

(ppm)	Pyrrhotin			Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	24.2	25.9	24.0	17.8	19.0	17.2	16.2	726	13.6	143	235	57
Fe										79985	91062	23040
Co	257	292	244	202	225	177	4.1	19.7	1.4	127	148	79
Ni	52	56	39	36	43	31	24	67	6.3	0.23	2.26	0.08
Cu	1.6	2.7	0.9	0.19	1.82	bdl				864	2325	226
Zn	1	7	bdl	7	38	2	32	223	13			
Ga	0.059	0.07	0.056	0.056	0.110	0.046	0.68	0.83	0.63	1.05	1.62	0.73
Ge	0.087	0.098	0.076	0.071	0.099	0.052	0.90	2.01	0.56	0.11	0.16	0.041
As	0.31	0.48	0.2	0.09	0.46	0.05	14	66	8	0.14	0.24	0.066
Se	10.4	13.6	9.3	8.0	10.5	6.53	3.2	6.6	1.5	23.0	26.5	11.7
Mo	0.084	0.123	0.046	0.043	0.083	0.018	1.32	2.95	0.05	0.004	0.011	0.0008
Ag	4.26	5.7	2.25	3.8	10.4	1.2	15.5	22.1	7.4	10.8	26.8	4.3
Cd	bdl	0.02	bdl	0.06	0.29	bdl	bdl	2.4	bdl	2041	2560	1734
In	0.003	0.0073	0.001	0.004	0.013	0.001	4.06	5.25	2.37	246	270	4
Sn	0.082	0.166	0.059	0.058	0.163	0.033	234	301	172	0.89	1.94	0.58
Sb	0.50	1.93	0.26	1.23	2.53	0.52	3.77	5.35	2.50	2.65	5.35	1.21
Au	0.021	0.032	0.008	0.005	0.011	0.002	0.017	0.026	0.008			
Hg	0.88	1.33	0.71	1.30	2.16	0.69	49.5	60.5	35.7			
Tl	0.006	0.056	0.002	0.040	0.086	0.008	0.021	0.030	0.016	0.026	0.109	0.008
Pb	9.4	400	3.7	24	170	7	30	33	22	17	85	5
Bi	11.6	53	2.28	3.5	16.4	0.7	20.4	37.7	8.1	0.57	6.89	0.02
Co/Ni	4.71	7.22	4.38	5.37	7.11	4.21				191	1386	37



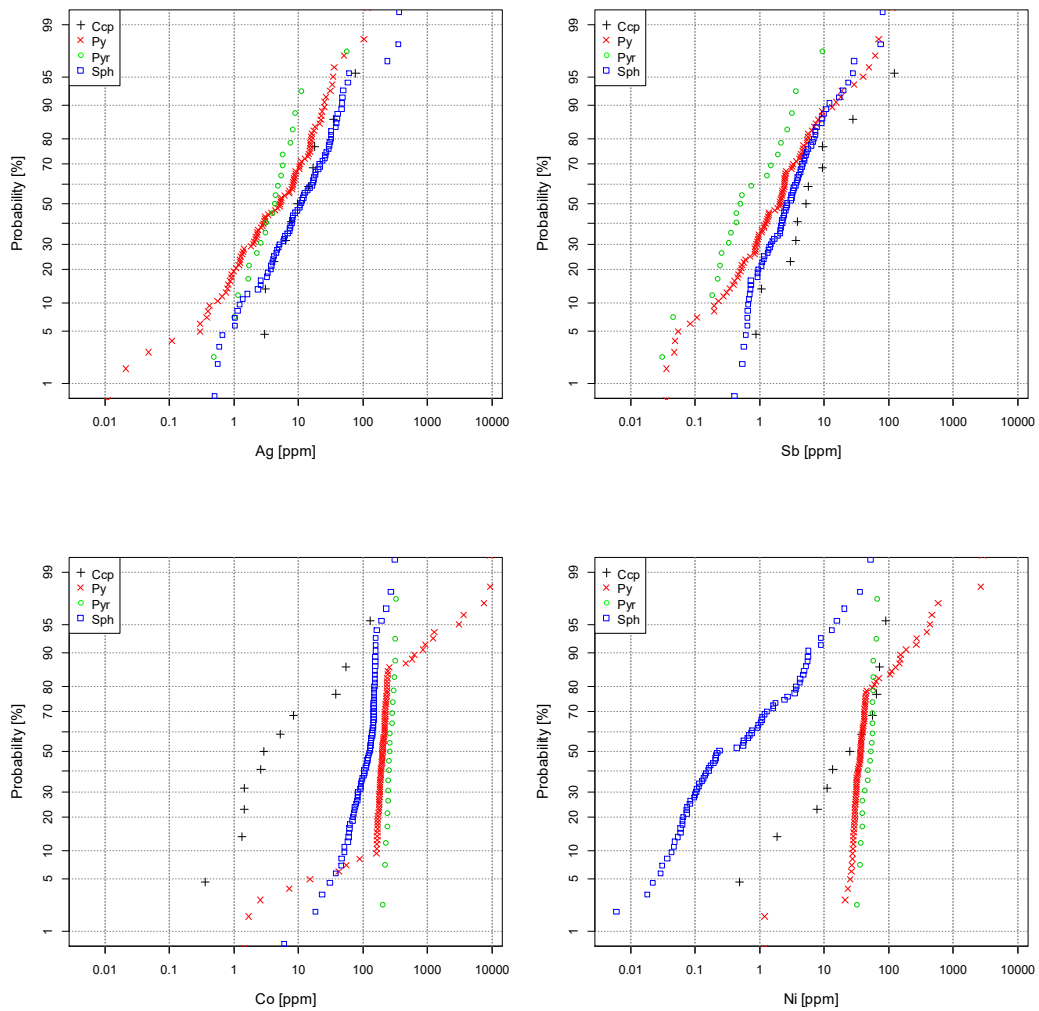


Abbildung 9. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Schwarzleo, Salzburg

5.9. Mitterberg

Der historisch sehr wichtige Mitterberger Hauptgang bei Mühlbach am Hochkönig ist ein diskordanter, die Transversalschieferung querender Erzgang. In den altpaläozoischen Nebengesteinen (Wildschönauer Schiefer) ist er als unterschiedlich mächtiger Einzelgang ausgebildet, während er in den überlagernden Gesteinen der "Violetten Serie" (Perm) in mehrere Trümer aufspaltet. Dort findet sich auch die sehr absetzige und nur ganz lokal gut ausgeprägte Uran-Gold-Vererzung (Troiboden). Die Kupfervererzung wurde im Streichen durch westfallende Verwerfungen kontinuierlich abgesenkt. Der nach W streichende Hauptgang wurde zudem von jungen und N-S streichenden Querverwerfungen ("Querschere") durchsetzt. Der initiale Metallinhalt betrug nach vorsichtigen Schätzungen an die 300.000 t Kupfer und einige Zehntausend Tonnen Nickel. Keine Zahlenangaben liegen über das Potential an Uran (im Haufwerk im Durchschnitt ca. 0.1 % Uranoxid) und Gold vor. Die Lagerstätte kann oberhalb der 7. Sohle (Emilstollen, 900 m NN) und E des Westschachtes als abgebaut gelten. Weiter im W wurde die Lagerstätte bis zur 1/2 9. Sohle, teilweise bis zur 9. Sohle abgebaut. Als

Hoffungsgebiet könnte die Fortsetzung des Rohstoffvorkommens nach W gelten, wo Neuaufschlüsse über den Elmauschacht erreicht werden müssten. Trotz des noch vorhandenen Restpotentials an Kupfer und möglicherweise anderen Metallen (Nickel, Gold, Uran) ist die Absetzbarkeit der Gangvererzung, das gebräuchte Nebengestein, die komplizierte Tektonik und die beträchtliche Überlagerung nachteilig für eine positive Bewertung. Der Aufbereitung liegt ein mineralologisch einfach zusammengesetztes Erz (Chalkopyrit) vor, wengleich beigemengte Nickelerze Arsengehalte im Konzentrat bedingen und durch besondere Verfahrensschritte abgetrennt werden müssten.

Tabelle 17. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=73) und Chalkopyrit (23) aus der Uranknollenvererzung von Mitterberg, Salzburg

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	9.8	31	9.1	6.0	6.2	5.9
Co	490	1660	52	0.12	0.72	0.06
Ni	740	1397	190	0.31	1.13	0.18
Cu	277	1140	115			
Zn	1.9	2.8	1.3	31	135	25
Ga	0.034	0.054	0.024	0.35	0.37	0.19
Ge	0.273	0.345	0.227	1.62	1.79	1.46
As	4170	7070	1810	bdl	bdl	bdl
Se	36	43	32	109	116	104
Mo	3.5	18	0.04	0.025	0.065	bdl
Ag	1.5	5.0	0.27	2.22	2.57	1.93
Cd	0.13	0.26	bdl	0.1	2.0	bdl
In	0.023	0.09	0.007	1.47	1.52	1.43
Sn	1.3	5.2	0.18	22.5	23.1	22.0
Sb	52.7	329	5.2	3.8	6.7	2.7
Au	0.125	0.186	0.062	0.044	0.062	0.022
Hg	6.1	10.8	3.2	33	44	27
Tl	1.6	7.8	0.01	0.007	0.013	0.003
Pb	9.4	32.5	2.8	11	20	8
Bi	4.4	7.0	2.2	3.6	5.4	2.5
Co/Ni	0.44	1.92	0.25	0.42	1.44	0.09

Der Kupferbergbau wurde im Berichtszeitraum nicht befahren und beprobt. Daher wurden Anschliffe aus der Sammlung von Prof. Werner Paar ausgewählt, die eine Pyrit-Chalkopyritmineralisation in Paragenese mit Uraninit und Gold zeigen (sog. Uranknollenvererzung Mitterberg; Siegl 1972). Dieser Mineralisationstyp ist wahrscheinlich nicht typisch für diese Ganglagerstätte (Bernhard 1966). Die Mineralliste für Mitterberg umfasst Chalkopyrit (H), Pyrit (H), Fahlerz (B), Gersdorffit (B), Arsenopyrit (B), Pyrrhotin (B), Markasit (B), Pentlandit (B), Bravoit (B), Ullmannit (B), Millerit (B), Maucherit (B), Nickelin (B), Skutterudit (B), Cobaltit (B), Rammelsbergit (B), Galenit (B), Sphalerit (B), und Molybdänit. Etwa 110 LA-ICP-MS Messungen wurden an Pyrit und Chalkopyrit durchgeführt (Tabelle 17).

Die Messungen belegen sehr hohe Konzentrationen von As (0.4%), Ni und Co im Pyrit, sowie auch erhebliche Mengen an Sb (Md 53 ppm). Chalkopyrit ist kaum an Ag angereichert (Md 2.2 ppm) und führt auch nur geringe Konzentrationen von Ga, Ge und In. Auffallend sind leicht erhöhte Sn-Konzentrationen ohne entsprechende Ag-Anreicherung, sowie sehr deutlich Hg (Md 33 ppm). Die maximal analysierten Au-Konzentrationen liegen bei 1.3 ppm im Pyrit; dieser eine Wert liegt deutlich über dem Median von 0.1 ppm und korreliert nicht mit einem erhöhten Ag-Gehalt. Es ist davon auszugehen, dass Gold in den analysierten Proben fast ausschließlich

als Freigold vorliegt. In einigen Pyriten wurden bis zu 860 ppm Mo nachgewiesen, was als Hinweis auf Molybdänit-Einschlüsse gewertet wird.

5.10. Schwaz

Die alte Bergstadt Schwaz war berühmt für ihren an Fahlerze gebundenen Silberreichtum. Diese Erze sitzen im paläozoischen Schwazer Dolomit auf (Fahlerzbezirk Tirolisch-Norisches Deckensystem (Schwaz-Brixlegg)) und waren nicht Ziel dieser Untersuchung. Es wurde jedoch ein kupferreiches Erz aus dem benachbarten „Eisenerzbezirk (Eisenkarbonat) Innsbrucker-Quarzphyllit-Decke - Schwazer Augengneis (Schwader Eisenstein)“ analysiert; die Proben stammen aus der Anschliffsammlung von Prof. Werner Paar.

Die Erze des Distrikts führen laut IRIS: Siderit (H), Tetraedrit (H), Galenit (H), Chalkopyrit (B), Pyrit (B), Proustit (B), Pyrargyrit (B), Akanthit (B), Cobaltit (B), Arsenopyrit (B), Annabergit (S). Die untersuchten Anschliffe (II/967a-d) bestehen aus grobkörnigem Chalkopyrit, Fahlerz und etwas Galenit. Die Analysen des Chalkopyrit zeigen signifikante Konzentrationen von Ag und Sn neben erhöhtem Hg (25 ppm), sowie niedrigen Ga, Ge, In und Se-Konzentrationen (Tabelle 18).

Tabelle 18. Spurenelementzusammensetzung von Chalkopyrit (n=26) aus Erzproben vom Schwader Eisenstein, Schwaz, Tirol

	Chalkopyrit		
(ppm)	Md	P75	P25
Mn	11.4	68	7.5
Co	0.24	0.87	0.11
Ni	0.36	1.23	0.08
Zn	5.4	10	2.6
Ga	0.073	0.220	0.042
Ge	1.95	4.29	0.68
As	27	46	12
Se	4.0	5.5	1.3
Mo	0.06	0.11	0.03
Ag	84	234	56
Cd	0.56	0.77	0.05
In	1.91	2.19	1.74
Sn	123	126	119
Sb	13	27	8
Au	0.29	0.69	0.08
Hg	25	46	4.6
Tl	0.12	0.22	0.07
Pb	59	99	35
Bi	0.51	1.29	0.04
Co/Ni	0.67	0.88	0.38

5.11. Brennermesozoikum

Kleine stratiforme, karbonatgebundene Sulfidvorkommen an der Basis des Brennermesozoikums im Stubaital wurden in den 1980er Jahren beprobt (Melcher 1990, Melcher & Krois 1992). Es handelt sich um geringmächtige, aber lateral weit verbreitete massive Erze mit Pyrit, Sphalerit und Galenit, die zum Teil hohe Molybdängehalte führen (bis 860 ppm in Limonitkrusten). Die Lagen sind auf die unmittelbare Basis des anisischen, metamorph überprägten dunklen „Basisdolomits“ (Virgloria-Formation) beschränkt, welcher

das klastische „Skyth“ („Alpiner Verrucano“) mit Magnetit- und Pyrit-vererzten Klastika überlagert. Schwefelisotopenanalysen an Pyriten ergaben stark negative $\delta^{34}\text{S}$ Werte (-29 bis -34‰), typisch für eine bakteriogene Bildung (Weber et al. 1997). Es wurden Anschliffe aus den Vorkommen im Griesbach und Margeretenbach bearbeitet.

Von 77 LA-ICP-MS Analysen an Pyriten mussten 38 aufgrund von Kontamination mit Zn und Pb sowie Mn (z.T. durch karbonatisches Nebengestein) von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden.

Tabelle 19. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=39) und Sphalerit (59) aus Sulfiderzen an der Basis des Brennermesozoikums, Stubaital, Tirol

(ppm)	Pyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	9.1	20	8.1	1087	1282	420
Fe				35300	37400	29920
Co	67	202	0.1	0.013	0.027	bdl
Ni	61	207	1.2	0.11	0.21	0.05
Cu	3.2	7.9	1.2	64	68	61
Ga	0.03	0.05	0.02	2.4	9.4	2.3
Ge	0.05	0.07	0.03	0.08	0.17	0.02
As	336	1324	97	1.8	4.5	1.1
Se	0.9	1.7	0.6	12.2	13.3	10.9
Mo	0.015	1.7	0.001	0.26	1.07	0.05
Ag	0.026	0.19	0.005	0.33	0.45	0.31
Cd	0.21	0.66	0.025	2054	2320	1320
In	0.002	0.005	bdl	0.07	0.17	0.04
Sn	0.13	0.21	0.06	0.34	0.79	0.23
Sb	0.24	0.75	0.06	1.35	2.66	0.85
Au	bdl	0.006	bdl	na		
Hg	bdl	0.04	bdl	na		
Tl	0.02	4.4	bdl	0.78	1.6	0.5
Pb	44	177	3.8	47	166	20
Bi	0.21	1.7	bdl	0.004	0.008	bdl
Co/Ni	0.44	1.0	0.08			

Die Pyrite sind recht arm an Spurenelementen, bis auf As (md 336 ppm, max bis 1%) und fallweise Tl (bis >100 ppm), Ni und Co (jeweils bis über 500 ppm; Tabelle 19). Das Co/Ni-Verhältnis streut um einen Medianwert von 0.5. Die Konzentrationen der Hochtechnologiemetalle Ge, Ga und In liegen weit unterhalb von 1 ppm. Auch Ag zeigt nur einen Median von 0.03 ppm bei einem Maximum von 1.8 ppm. Molybdän erreicht in Zn-, As- und Pb-reichen Mischanalysen (Schalenblenden?) 35 ppm; der Median in den „sauberen“ Pyriten liegt jedoch nur bei 0.015 ppm Mo. Ein Vergleich zwischen Pyrit und Sphalerit zeigt, dass Pyrite lediglich an Co, Ni und As angereichert sind, während die elektronischen Metalle und Ag (in geringen Konzentrationen) an Sphalerit gebunden sind (Tabelle 19).

5.12. Drassnitz

Eine ausbeißende Gangvererzung im Revier Drassnitz wurde im Juni 2016 oberhalb der großen Halde in der Nähe des Hubertushaus beprobt. Sie ist Teil eines größeren Bergbaugebiets im „Silbererzbezirk Kreuzeck – Gailtaler Alpe-Decke – Michelbach-Striedenkomplex (Dechant)“. Dieser Lagerstättentyp wurde von Feitzinger et al. (1995) bearbeitet. Historische Hinweise finden sich bei Friedrich (1963). Das Auftreten in Gängen mit Drusen, Bänderungen und kokardenförmigen Bildungen sowie die Assoziation mit Kontakten zwischen Gneisen,

Amphiboliten und oligozänen Quarzporphyriten wird als Indiz für paläogene subvulkanische Lagerstätten interpretiert, die in Zusammenhang mit periadriatischen magmatischen Gesteinen stehen könnten. Die Erzproben wurden von Elisabeth Böhm im Rahmen einer Bachelorarbeit am LGL untersucht. Sie zeigen die Paragenese Pyrrhotin, Pyrit, Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit mit akzessorisch Arsenopyrit und Argentit/Akanthtit. Sphalerit enthält zahlreiche Entmischungen von Stannit. Gangartminerale sind Karbonat, wenig Chlorit und Muskovit sowie Quarz. Stellenweise treten Rutile auf, die bis zu einige Gew.% WO₃ enthalten; dies korreliert mit dem Auftreten von Scheelit (Feitzinger et al. 1995).

Tabelle 20. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=18), Pyrit (34), Chalkopyrit (18) und Sphalerit (104) aus Anschliffen vom ehemaligen Bergbau Drassnitz, Kärnten

(ppm)	Pyrrhotin			Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	10.9	11.35	10.1	11.0	25.2	7.7	5.3	7.7	4.8	5112	6881	3481
Fe										114500	119600	107250
Co	56.4	64.5	10.6	30.7	162	7.5	0.43	1.03	0.13	37	41	31
Ni	3.9	4.5	0.1	55.6	222	5.9	1.09	1.49	0.66	0.13	0.24	0.06
Cu	4.1	4.8	3.3	9.3	30.2	5.8				4715	8395	2692
Zn	2.5	2.8	2.0	7.3	47.8	3.1	1110	2122	715			
Ga	0.057	0.072	0.040	0.036	0.051	0.029	8.7	10.2	4.1	19.2	38.4	10.9
Ge	0.025	0.053	0.016	0.047	0.063	0.031	0.86	1.15	0.61	0.161	0.285	0.113
As	0.24	0.56	bdl	11.6	33.8	1.9	bdl	bdl	bdl	0.12	0.33	0.033
Se	1.75	3.37	0.35	1.95	2.77	1.22	4.0	5.7	0.3	14.6	17.3	12.9
Mo	0.06	0.09	0.03	0.09	0.15	0.06	0.01	0.04	bdl	0.22	0.33	0.06
Ag	0.91	1.21	0.62	6.9	17.2	1.8	673	862	516	47.9	92.3	27.5
Cd	bdl	bdl	bdl	0.16	0.46	bdl	48	67	17	3629	3867	3508
In	bdl	0.008	bdl	0.01	0.024	bdl	40.2	42.4	32.6	55.2	128.8	42.9
Sn	0.06	0.12	0.040	1.9	5.5	0.6	8175	8840	4400	135	245	53
Sb	0.07	0.12	0.02	20.1	35.8	4.8	6.2	8.4	3.2	2.15	5.10	0.98
Au	bdl	bdl	bdl	0.004	0.021	bdl	0.007	0.029	bdl	na	na	na
Hg	0.06	0.30	bdl	0.17	0.61	0.04	0.50	2.79	0.30	2.66	3.39	1.88
Tl	bdl	0.004	bdl	0.07	0.30	0.01	0.039	0.056	0.026	0.04	0.08	0.01
Pb	0.5	1.1	0.4	59	274	32	15	21	12	21	67	6.5
Bi	0.002	0.004	bdl	0.02	0.08	0.01	0.024	0.029	0.021	0.013	0.045	Bdl
Co/Ni	15.8	82.5	14.91	1.02	1.70	0.53	0.34	0.93	0.22			

Die auffälligsten Spurenmetalle in der Erzparagenese sind Ag und Sn mit extrem hohen Werten im Chalkopyrit sowie recht hohe und ähnliche In-Konzentrationen im (Fe-reichen) Sphalerit und Chalkopyrit (Md 55 und 40 ppm; Tabelle 21). Pyrit ist überraschend arm an As, führt aber deutlich Sb (Sb > As-Typ), und auch nur geringe Konzentrationen von Co und Ni. Auch Pyrrhotin ist mit einem Median von 56 ppm Co und 4 ppm Ni arm an Stahlveredlermetallen. Sphalerit ist an Ga und Hg angereichert. Germaniumkonzentrationen erreichen 22 ppm und sind im Chalkopyrit höher als im Sphalerit. In einigen Pyriten wurden As-Konzentrationen >1% neben 5-10 ppm Gold nachgewiesen; dies könnte als Hinweis auf an Arsenopyrit gebundenes refraktäres Gold interpretiert werden.

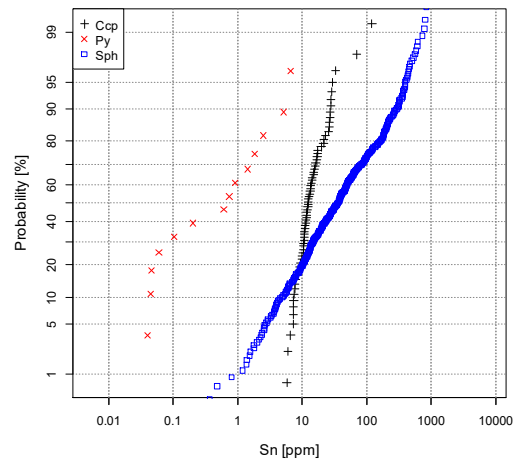
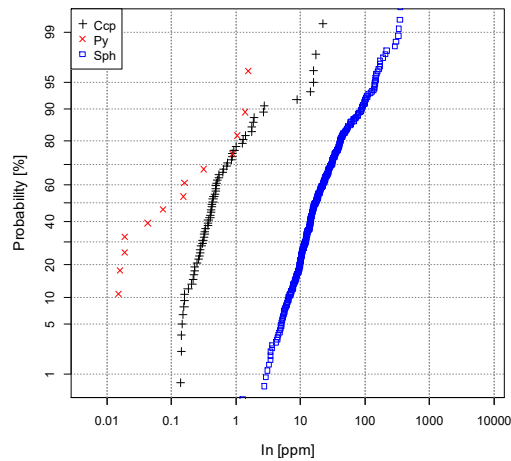
5.13. Koprein

Das Zn-reiche Gangerzvorkommen Koprein-Spitzberg in den östlichen Karawanken liegt innerhalb einer als altpaläozoisch gedeuteten Grünschieferinheit im „Eisenkappler Paläozoikum“ („Diabaszug“) innerhalb des Drauzug-Gurktal Deckensystems. Das Vorkommen wurde in der Vergangenheit (1877) lediglich beschürft, stellt aber nach Cerny et al. (1982) ein bedingt sicherungswürdiges Vorkommen dar. Die Mineralparagenese umfasst Galenit (H), Sphalerit (H), Pyrit (B), Chalkopyrit (B), Bornit (B), sowie als Sekundärminerale Hemimorphit, Hydrozinkit, Malachit, Azurit, Aurichalcit, Smithsonit und Greenockit. Bekannt sind 2 kurze (ca. 30 m lange Stollen) im Abstand von 10 m, verbunden mit einem Gesenk und einem Querschlag von 12 m Länge (verbrochen). Die recht reiche Halde zeigt derbe braunschwarze Zinkblende

mit wenig Kupferkies und Bleiglanz. Vorräte sind unbekannt. An einem Zink-Konzentrat aus Koprein wurden folgende Werte bestimmt (Cerny und Schroll, 1995): 58,9% Zn, 0.53% Pb, 2418 ppm Cd, 7.1 ppm Ga, 3 ppm Ge, 3 ppm Tl, 62 ppm Sb, 80 ppm Sn, 100 ppm Ag, 8 ppm As, 690 ppm Co, 7.1 ppm Ni.

Tabelle 21. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=5), Chalkopyrit (59) und Sphalerit (399) vom ehemaligen Bergbau Koprein, Karawanken, Kärnten

(ppm)	Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	16.3	16.4	16.3	11.0	13.0	10.8	55	75	37
Fe							34720	43300	28100
Co	10.4	11.8	7.6	3.3	6.5	1.7	644	733	553
Ni	39.9	77.4	35.2	0.85	2.77	0.31	0.66	1.12	0.35
Cu	5.1	17	bdl				306	608	136
Zn	31	98	15	420	769	339			
Ga	0.050	0.055	0.042	0.269	0.343	0.2135	4.06	5.73	2.58
Ge	0.043	0.051	0.034	1.70	2.56	1.12	0.29	0.49	0.03
As	5.6	11.2	4.4	0.26	0.82	0.10	0.16	0.37	0.06
Se	0.78	1.21	0.58	0.3	1.5	bdl	2.1	2.9	1.4
Mo	bdl	0.001	bdl	bdl	0.009	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	0.27	0.27	0.12	23.1	70.1	4.9	27.9	49.8	15.2
Cd	0.10	0.20	0.06	4.1	6.5	3.2	2890	3135	2619
In	0.016	0.019	0.015	0.40	0.86	0.25	17.1	34.3	12.6
Sn	0.046	0.104	0.045	12.5	17.2	10.1	35.8	107	12.6
Sb	5.9	6.4	4.2	33.5	52.85	18.2	9.0	19.2	4.9
Au	0.009	0.019	0.009	0.075	0.203	0.046	na	na	na
Hg	0.14	0.18	0.14	12.9	24.9	3.8	na	na	na
Tl	0.010	0.023	0.004	0.28	1.52	0.08	0.03	0.10	0.01
Pb	18	29	17	146	307	66	66	127	32
Bi	0.071	0.084	0.026	0.083	0.263	0.034	0.03	0.05	0.02
Co/Ni	0.29	1.15	0.11	5.6	15.1	1.8			



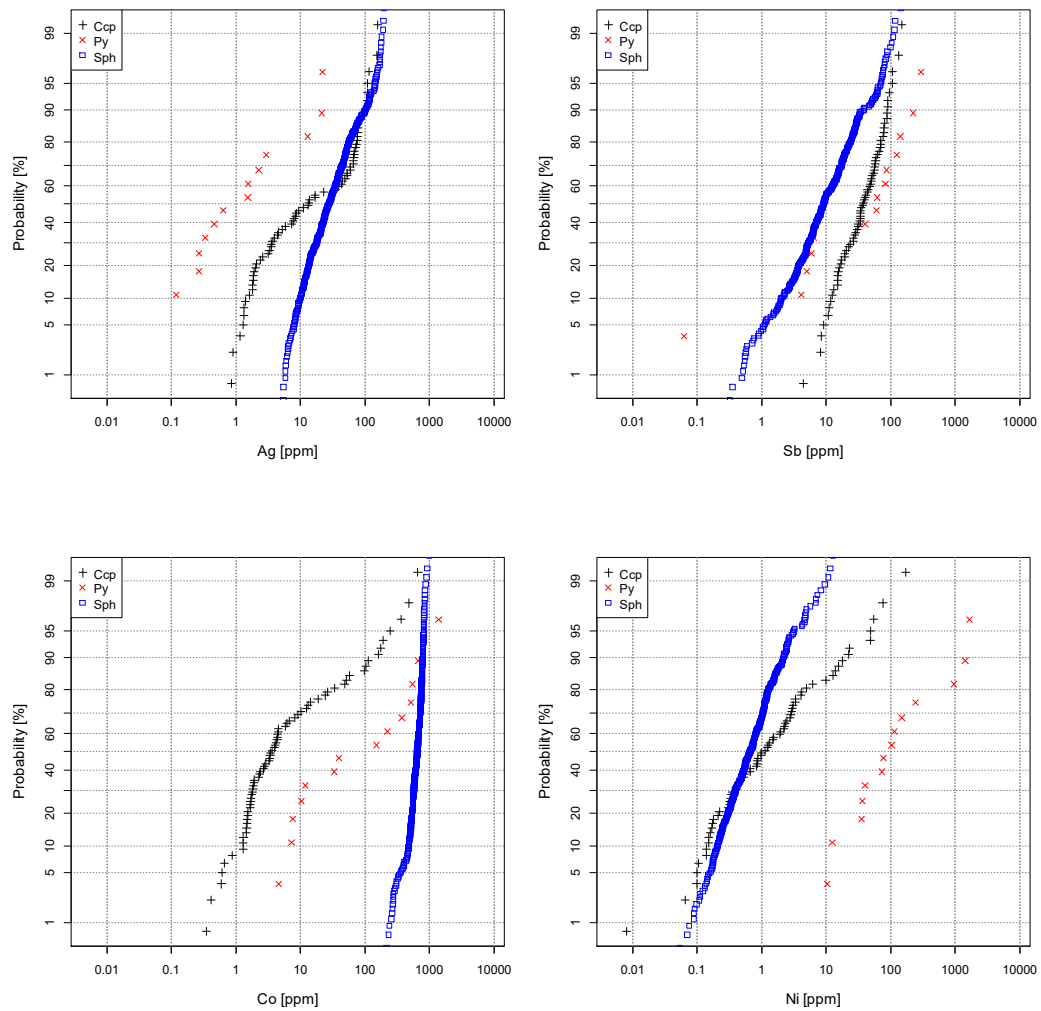


Abbildung 10. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Koprein, Kärnten

Haldenproben wurden 2015 von H. Mali und P. Onuk genommen. Die LA-ICP-MS Analysen belegen Sphalerit als Hauptträgerphase von Co, Ga, Cd, In und Sn (Tabelle 21, Abbildung 10). Chalkopyrit ist dagegen an Ge, Sb, Hg angereichert; Ag ist in etwa gleich auf Sphalerit und Chalkopyrit verteilt. Die As-Gehalte im Erz sind niedrig, Pyrit enthält nur 5-10 pp As und kaum Hg oder Tl; er ist Ni-dominiert, aber die Absolutkonzentrationen sind mit 30-80 ppm gering. Beim Vorkommen Koprein fällt auf, dass Chalkopyrit deutlich geringere Sn- und In-Konzentrationen als Sphalerit führt, dafür aber mit Ge, Sb, Hg und Tl Elemente, die oft im Sphalerit angereichert sind.

Im Vergleich zur historischen Konzentratanalyse fällt der relativ geringere In-Gehalt im Sphalerit auf (Md 28 ppm gegen 88 ppm im Konzentrat). Es müssten zudem noch eigene Ag, Sn und Sb-Trägerphasen vorhanden sein. Kobalt wird fast zur Gänze vom Sphalerit abgedeckt.

5.14. Metnitz

Das Gangerzorkommen Vellach-Metnitz im „Blei-Zink Erzbezirk (Gänge) Murau-Decke (Vellach-Metnitz)“ war im Mittelalter (15./16. Jh.) und im 19. Jh. in Produktion. Als Minerale werden genannt (IRIS): Sphalerit (H), Galenit (H), Pyrit (B), Markasit (B), Pyrrhotin (B), Chalkopyrit (B), Pentlandit (B), Fahlerz (B), Goethit (S), Hydrozinkit (S), Hemimorphit (S), Smithsonit (S), Malachit (S), Greenockit (S), Aurichalcit (S), Halotrichit (S). Das Vorkommen ist mit Magnetitern des „Eisenerzbezirks (Magnetit) Murau Decke (Sonntagsberg)“ vergesellschaftet (Canaval 1930). Die Gänge sitzen mit nordwestlicher Streichrichtung an der tektonischen Grenze von Malkmarmor (Murau-Kalk, Grebenzen-Kalk) zum liegenden Graphitphyllit, Glimmerschiefer und Kieselschiefer auf und sind 0.3 bis 3 m mächtig (Canaval 1899, Peer 1980, Reimann 1980). Als Gangart werden Calcit und Baryt genannt. Die Erzführung ist auf 600 m im Streichen bei 150 m Bauhöhe nachgewiesen. Die bergbaulichen Vorräte werden mit 297,000 Tonnen mit 8 % PbS und 20 % ZnS angegeben; die geologischen Vorräte belaufen sich auf 0.5 Mt. Die Analyse eines Zn-Konzentrates ergab folgende Werte (Cerny und Schroll, 1995): 56.5 % Zn, 0.23 % Pb, 1442 ppm Cd, 370 ppm Ge, 200 ppm Ga, 9 ppm In, 17 ppm Tl, 115 ppm Sb, 12 ppm Sn, 66 ppm Ag, 1 ppm As, 470 ppm Co, 22 ppm Ni.

Tabelle 22. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=27) und Sphalerit (364) aus dem ehemaligen Bergbau Metnitz-Vellach, Kärnten

(ppm)	Pyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	68	156	20	73	86	63
Fe				58950	64900	52600
Co	179	247	126	405	470	347
Ni	419	519	290	0.46	0.67	0.31
Cu	bdl	0.375	bdl	1220	1733	928
Zn	97	338	32			
Ga	0.109	0.182	0.060	38	75	10
Ge	0.105	0.123	0.067	149	374	26
As	0.58	12.12	0.29	3.6	4.7	2.4
Se	1.0	1.3	0.69	4.9	6.8	3.4
Mo	0.095	0.19	0.039	bdl	bdl	bdl
Ag	1.84	3.09	0.45	14.1	27.2	6.6
Cd	bdl	0.72	bdl	1931	2199	1673
In	bdl	bdl	bdl	0.11	0.22	0.08
Sn	0.017	0.030	0.011	2.38	4.43	1.61
Sb	79	178	4.6	13.1	27.3	4.9
Au	bdl	0.002	bdl	na	na	na
Hg	7.5	9.5	2.6	na	na	na
Tl	0.82	1.47	0.53	0.03	0.08	bdl
Pb	39	100	12	10	36	3.3
Bi	bdl	0.005	bdl	0.010	0.015	0.006
Co/Ni	0.41	0.58	0.29			

Erzführende Proben wurden 2015 von P. Onuk und H. Mali bei einer Befahrung der Halden und des ehemaligen Tagebaus entnommen. Die Sphalerite erweisen sich als reich an Co, Ge, Ga und Cu, sowie auch an Ag (Tabelle 22). Der assoziierte Pyrit ist Ni (Ni/Co = 2) und Sb-reich, sonst aber arm an Spurenelementen. Der As-Gehalt liegt beispielsweise unter dem von Sphalerit. Die Konzentrationen der Hochtechnologiemetalle Ge, Ga und In im Pyrit sind sehr niedrig.

5.15. Meiselding

Die stratiformen Erzlager von Meiselding sind Teil des „Blei-Zink Erzbezirks (Lager) Murau-Decke (Meiselding)“, zu dem insgesamt 7 Vorkommen gezählt werden (IRIS). Die Erze liegen als schichtkoncordante Lager in altpaläozoischen Chloritschiefern, Serizitschiefern, Serizitquarziten und Kalkmarmoren der Murau-Decke. Die prämetamorphe, polymetallische Erzmineralisation enthält vor allem Ag-haltigen Galenit, Fe-reichen Sphalerit, Pyrrhotin und Pyrit, daneben u.a. Chalkopyrit. IRIS nennt folgende Minerale: Galenit (H), Pyrit (B), Pyrrhotin (B), Chalkopyrit (B), Tetraedrit (B), Sphalerit (B), Akanthit (B), Argentit (B), Arsenopyrit (B), Boulangerit (B), Markasit (B), Pyrargyrit (B), Kupfer, gediegen (B), Siderit (B), Magnetit (B), Hämatit (B), Gold (B), Elektrum (B), Goethit. Kennzeichnend für die Erzmineralisation ist das Auftreten von Hochtemperatur-Chalkopyrit und seine Vergesellschaftung mit gediegen Au (Elektrum). Erz und Nebengestein zeigen gemeinsame, präalpidische Faltenstrukturen (Tufar 1979, Reimann 1980). Darüber hinaus kam es bei der regionalmetamorphen Überprägung der Erzlager zur Ausbildung von Deformationsbreccien und örtlich zur Mobilisation des Altbestandes entlang von ac-Klüften. Die Lagerstätte war vom 14. Jh. (mit Unterbrechungen) bis zu Beginn des 20. Jh. in Betrieb. Die Analyse eines Pb-Cu Konzentrates ergab folgende Werte (Cerny und Schroll 1995): 3.7 % Zn, 4.2 % Cu, 24.2 % Fe, 32.4 % Pb; 3 ppm Ge, 0.25 ppm Ga, 200 ppm Cd, 50 ppm In, 25 ppm Tl, 67 ppm Se, 500 ppm Sb, 47 ppm Sn, 740 ppm Ag, 60 ppm As, 100 ppm Bi.

Tabelle 23. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin (n=12), Pyrit (88), Chalkopyrit (43) und Sphalerit (302) aus der ehemaligen Lagerstätte Meiselding, Kärnten

(ppm)	Pyrrhotin			Pyrit			Chalkopyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	35.9	42.0	30.7	23.2	40.1	18.3	12.9	23.5	10.2	454	669	331
Fe										88300	91975	83025
Co	134	145	125	264	663	110	2.41	4.36	1.63	213	301	139
Ni	866	962	780	512	732	131	0.15	1.37	0.07	0.46	1.49	0.19
Cu	0.95	6.9	0.1	3.6	60.7	0.11				748	920	586
Zn	120	230	33	130	327	15	631	810	464			
Ga	0.072	0.080	0.062	0.065	0.151	0.049	0.26	0.35	0.18	0.67	0.87	0.49
Ge	0.131	0.224	0.083	0.085	0.148	0.057	0.049	0.082	0.020	0.13	0.33	0.04
As	0.083	0.182	0.028	32.5	1297	0.76	0.15	0.42	0.02	1.1	1.8	0.3
Se	0.49	0.87	0.19	1.35	3.17	0.63	1.7	4.35	0.15	7.0	8.5	5.3
Mo	0.60	1.06	0.26	0.046	0.73	0.007	bdl	0.009	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	12.2	69.5	6.2	5.7	12.6	1.6	831	1401	444	13.2	28.8	7.4
Cd	0.18	0.60	0.06	0.45	2.95	0.04	6.2	12.8	1.9	3960	4532	3603
In	bdl	0.010	bdl	0.003	0.044	bdl	4.84	5.71	3.975	15.7	23.1	10.2
Sn	0.015	0.021	0.013	0.026	0.10	0.012	35	40	28	1.2	1.5	0.9
Sb	88	187	25	44.6	153.9	5.8	2.2	7.6	1.2	5.5	13.1	2.0
Au	0.001	0.005	bdl	0.0038	0.022	bdl	0.004	0.013	bdl	na	na	na
Hg	8.5	9.6	1.8	0.59	3.9	0.25	1.77	3.34	1.48	na	na	na
Tl	0.156	0.315	0.113	0.104	0.24	0.032	0.02	0.071	0.004	0.02	0.16	bdl
Pb	209	379	72	192	632	71	8.7	191	2.2	12	198	3.1
Bi	0.005	0.014	0.004	0.015	0.092	0.003	0.001	0.007	bdl	0.01	0.03	bdl
Co/Ni	0.15	0.16	0.13	0.44	4.54	0.17	4.9	16.6	0.5			

Die Probenahme erfolgte 2015 durch P. Onuk und H. Mali in den noch zugänglichen Stollenauffahrungen. In der polymetallischen Paragenese sind die Nebenmetalle an folgende Phasen gebunden (Tabelle 23, Abbildung 11): Co in Pyrit, Sphalerit und Pyrrhotin in ähnlichen Konzentrationsbereichen; Ni in Pyrrhotin und Pyrit, bei Ni/Co > 1; Ga in geringen Konzentrationen im Sphalerit (<1 ppm); Ge in Pyrrhotin und Sphalerit in ähnlich niedrigen Konzentrationen (<0.5 ppm); As ausschließlich im Pyrit (Md 33 ppm); Ag vor allem im

Chalkopyrit – alle analysierten Phasen weisen teils beträchtliche Ag-Konzentrationen auf (Einschlüsse?); In im Sphalerit (16 ppm) > Chalkopyrit (5 ppm); Sn im Chalkopyrit in geringen Konzentrationen; Sb, Hg und Tl sind im Pyrrhotin stärker angereichert als in den Begleitmineralen. Insgesamt ist das Meiseldinger Sulfiderz nach den vorliegenden Analysen an den Fe-Cu-Zn Sulfiden folgendermaßen zu charakterisieren: reich an Cu, Zn, Ag; erhöht in In (Sphalerit), Ni und Co (Fe-Sulfide); niedrig in As, Sn, Ga, Ge, Se.

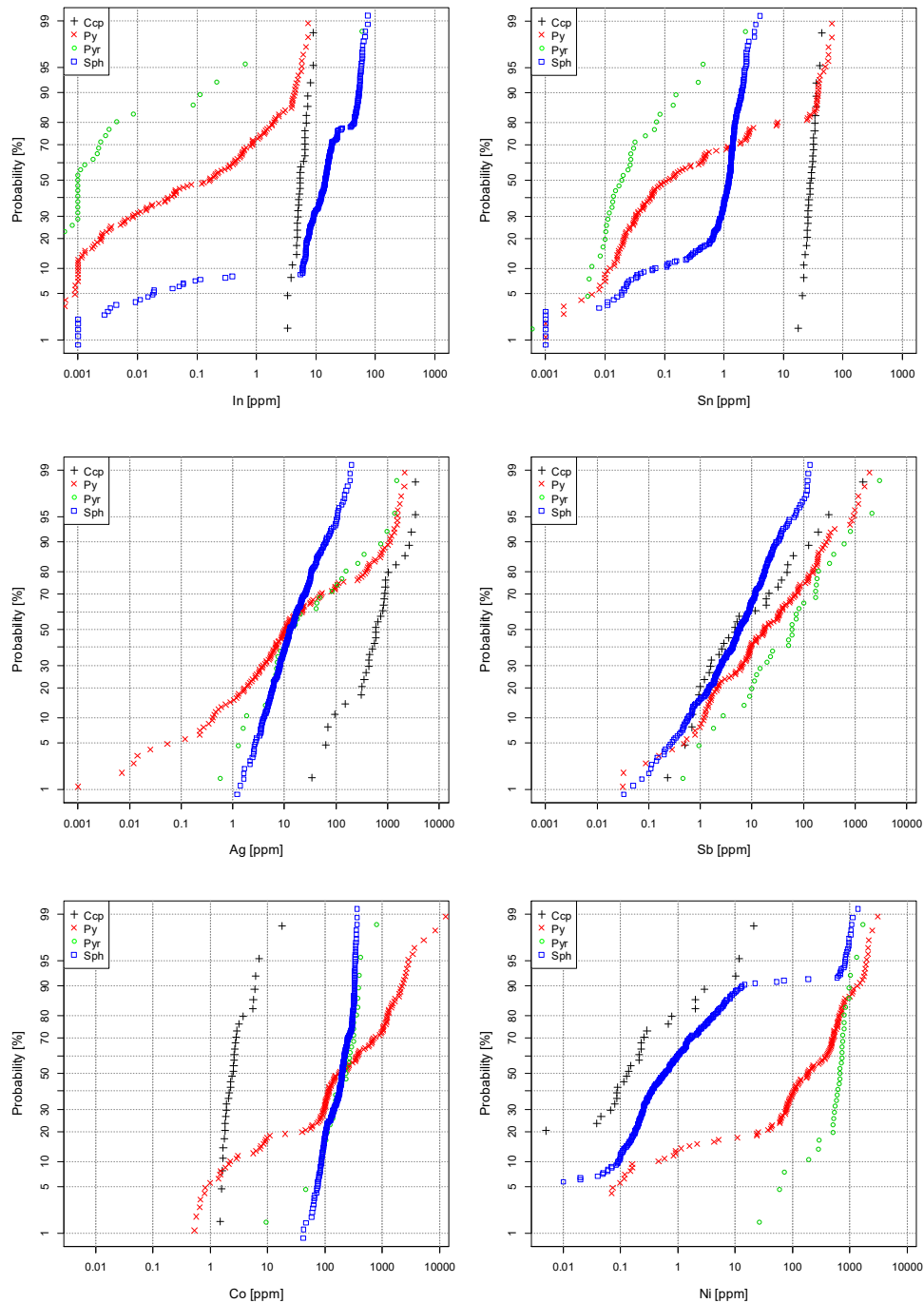


Abbildung 11. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Meiselding, Kärnten

5.16. Jauken

Im Gipfelbereich der Jauken im Drauzug wurde über Jahrhunderte oxidisches Pb-Zn-Erz (Galmei), in späteren Jahren auch sulfidisches Erz gewonnen. Die Vererzungen sind an den hangenden Wettersteinkalk (Wetterstein Formation) und Raibler Schiefer (Cardita Formation) gebunden und stellen typische Vertreter des stratiformen „Bleiberg-Typs“ im „Blei-Zink-Erzbezirk Drauzug-Gurktaler-Deckensystem - Drauzugmesozoikum Karn (Bleiberg)“ dar. Sphalerite sind außerordentlich reich an Ge (Konzentratanalyse in Cerny und Schroll 1995: 1500 ppm Ge, 36 pp, Ga, 70 ppm Tl, 130 ppm Mn, 0.6 ppm Ag, 20 ppm As, 0.6 ppm Cu, 0.13% Pb, 0.4% Fe; Melcher und Onuk 2018, 2019). Die Erze sind mineralogisch einfach zusammengesetzt (Sphalerit, Galenit, wenig Pyrit, Chalkopyrit, zahlreiche Sekundärminerale).

Ein pyritreiches Erz am Kontakt von bituminösem Dolomit mit Schiefer und Sandstein der Cardita Formation (Canaval 1931) wurde im Waldlochstollen (1840m, N46.70607, E013.05054) am 17.9.2015 beprobt. Dieser Pyrit ist lediglich schwach an As angereichert, sonst aber ausgesprochen arm an Spurenelementen (Tabelle 24). Im Vergleich zum Sphalerit aus dem Haldenmaterial am Jauken Südhang fällt lediglich ein ähnlich hoher Tl-Gehalt auf. Die Erze der Jauken sind ausgesprochen arm an Co, Ni, Ga, In und Ag.

Tabelle 24. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=19) aus dem Waldlochstollen, Steineralm Ost, Jauken Nord, Kärnten. Zum Vergleich sind Sphaleritanalysen (n=93) aus Haldenmaterial vom Jauken Südhang angeführt.

(ppm)	Pyrit			Sphalerit		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	23.8	28.3	23.2	39.3	51.5	29.0
Fe				4508	5880	3351
Co	0.043	0.084	0.037	0.171	0.230	0.120
Ni	0.22	1.37	0.12	0.17	0.29	0.09
Cu	bdl	0.063	bdl	554	568	49
Zn	bdl	1.5	bdl			
Ga	0.049	0.063	0.043	1.55	2.83	0.57
Ge	0.050	0.065	0.035	389	556	230
As	403	685	245	38	65	23
Se	bdl	0.5	bdl	6.5	11.0	5.5
Mo	0.026	0.44	0.008	<0.01	0.074	<0.01
Ag	bdl	0.001	bdl	0.343	0.511	0.267
Cd	bdl	bdl	bdl	1249	1495	929
In	bdl	0.001	bdl	0.068	0.089	0.009
Sn	0.015	0.019	0.009	0.48	0.62	0.13
Sb	2.0	4.2	1.46	0.13	0.26	0.08
Au	bdl	0.0004	bdl			
Hg	0.25	0.34	0.15			
Tl	10	21	5.8	23	45	14
Pb	bdl	13	bdl	245	467	158
Bi	bdl	0.001	bdl	0.12	0.19	<0.01
Co/Ni	0.19	0.34	0.15			

5.17. Pirkach

Im Bereich Pirkach-Hochstadel liegt eine schichtgebundene kiesreiche Pb-Zn Mineralisation vom Typ Rubland in den hangenden „Raibler Schichten“ (Cardita Formation) vor (Sussmann 1902, Friedrich 1971); frische Zn-reiche Erze konnten im Gelände nicht lokalisiert werden. Es wurde jedoch am 16.9.2015 der kurze Stollen am Pirkner Graben („Mühlenstollen“) mit pyritreichen Erzen im hangendsten Raibler Schiefertone beprobt. Die Pyrite/Markasite sind, ähnlich wie jene aus dem Revier Jauken, arm an Spurenelementen mit Ausnahme von As, Hg und Tl, die zum Teil erhebliche Konzentrationen aufweisen (Tabelle 25). Die Ge-

Konzentrationen sind mit 1.4 ppm (Median) die zweithöchsten in Pyrit gemessenen (nach dem Revier Brenntal). Dies spiegelt unter Umständen die berichteten erhöhten Ge-Konzentrationen (400 ppm Ge und 193 ppm Ga im Zn-Konzentrat) im Sphalerit wider (Cerny und Schroll 1995).

Tabelle 25. Spurenelementzusammensetzung von Pyrit (n=30) aus dem Versuchsbergbau Pirkach, Kärnten

(ppm)	Pyrit		
	Md	P75	P25
Mn	33.5	44.4	22.4
Co	0.006	0.008	0.004
Ni	0.087	0.10	0.068
Cu	0.28	0.58	0.11
Zn	18.3	32.9	13.7
Ga	0.042	0.051	0.037
Ge	1.43	2.71	0.54
As	75	164	13
Se	0.07	0.28	bdl
Mo	0.019	0.038	0.010
Ag	0.005	0.009	0.003
Cd	0.91	2.14	0.38
In	0.002	0.004	bdl
Sn	0.027	0.055	0.015
Sb	0.017	0.032	0.007
Au	bdl	0.004	bdl
Hg	17	33	2.8
Tl	421	757	165
Pb	557	694	277
Bi	bdl	0.002	bdl
Co/Ni	0.06	0.10	0.04

5.18. Grazer Paläozoikum

Die Blei-Zinkvorkommen im Grazer Paläozoikum („Blei-Zink-Barytbezirk Grazer Paläozoikum - Schönberg Formation (Arzberg)“) bilden den bedeutendsten Erzbezirk auf Buntmetalle in paläozoischen Einheiten des Ostalpins. Sie wurden von Weber (1990) ausführlich beschrieben. Es handelt sich demnach um stratiforme Vererzungen, die in wannenartigen Strukturen des einstigen submarinen Reliefs eingelagert sind; genetisch können sie mit dem SEDEX-Lagerstättentyp Meggen verglichen werden. Nebengesteine sind Metasedimente (häufig Schwarzschiefer) und Metavulkanite (Grünschiefer) der Schönberg-Formation (ehemals Arzberg-Schichten der Passailer Gruppe), die ins Obersilur bis Unterdevon gestellt werden. Die Mineralisation tritt in 2 bis 3 Lagern auf, die Sulfid- und/oder Baryt-dominiert sind. Hauptminerale sind Pyrit, Pyrrhotin, Galenit, Sphalerit; als sulfidische Begleitminerale werden Chalkopyrit, Arsenopyrit, Freibergit, Markasit, Pyrargyrit, Tetradymit, Cobaltit, Ullmannit, Breithauptit genannt (IRIS); in Arzberg wurden auch Au-Ag-Hg Legierungen mit Ag-Gehalten zwischen 66 und 84 % nachgewiesen (Feichter und Mogessie 2003).

Im Zuge der Dissertation von P. Onuk (2018) wurden Erze von Halden und noch zugänglichen Untertageaufschlüssen an 7 Lokalitäten beprobt; die Ergebnisse der Sphaleritanalysen sind im Vorgängerbericht (Melcher & Onuk 2018) und in Melcher & Onuk (2019) dokumentiert. In Anschliffen der in den Jahren 2014 bis 2015 beprobten Lokalitäten wurden zusätzlich Pyrrhotin, Pyrit und Chalkopyrit analysiert (Tabelle 26). Die Mediankonzentrationen von Sphaleritanalysen verschiedener Vorkommen sind in Tabelle 27 zusammengefasst (aus Melcher und Onuk 2018).

Tabelle 26. Spurenelementzusammensetzung von Pyrrhotin, Pyrit und Chalkopyrit aus Vorkommen im Grazer Paläozoikum, Steiermark

(ppm)	Pyrrhotin Elisabeth (6)			Pyrit Elisabeth (10)			Pyrit Arzberg (113)			Pyrit Friedrich (21)		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	251	485	123	182	407	21.3	19.7	84.6	16.3	19.3	20.1	19.1
Co	152	158	141	119	147	62	638	4916	13.6	101	445	55
Ni	1139	1181	1045	822	848	769	295	485	168	329	641	108
Cu	6.4	9.6	4.1	1.90	8.36	0.24	2.4	7.2	0.02	0.7	7	0.18
Zn	0.15	13.5	bdl	2.1	12.0	bdl	7.9	127	0.1	3.4	46	bdl
Ga	0.071	0.078	0.064	0.053	0.171	0.051	0.056	0.120	0.046	0.064	0.43	0.042
Ge	0.066	0.083	0.051	0.081	0.127	0.051	0.044	0.061	0.035	0.076	0.43	0.036
As	0.055	0.065	0.052	0.021	0.037	0.014	82	348	1.2	124	306	85
Se	bdl	0.72	bdl	1.00	1.66	0.53	0.85	1.41	0.19	0.93	91	0.48
Mo	0.32	0.33	0.31	0.184	0.194	0.175	0.01	0.14	0.003	0.086	0.124	0.073
Ag	5.36	10.1	3.03	4.12	6.36	2.41	0.42	2.69	0.012	0.10	0.24	0.05
Cd	0.14	0.73	bdl	bdl	0.01	bdl	0.15	0.79	0.01	bdl	0.1	bdl
In	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.001	0.003	bdl	0.001	0.003	bdl
Sn	0.017	0.028	0.017	0.016	0.018	0.016	0.021	0.036	0.014	0.063	0.17	0.031
Sb	0.003	0.003	0.001	5.71	7.72	3.85	0.80	2.64	0.05	2.53	5.0	0.76
Au	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	bdl	0.001	0.005	bdl	0.004	0.008	bdl
Hg	0.91	1.32	0.75	0.60	0.66	0.56	0.52	1.04	0.27	1.04	1.43	0.71
Tl	0.64	0.94	0.41	0.32	3.48	0.07	0.010	0.056	bdl	0.003	0.023	0.002
Pb	217	567	160	164	363	128	13.4	170	2.03	12	27	5
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.005	bdl	0.012	0.050	0.003
Co/Ni	0.14	0.14	0.13	0.14	0.19	0.07	2.03	13.5	0.22	0.74	1.6	0.14

(ppm)	Pyrit Guggenbach (51)			Pyrit Rabenstein (2)			Pyrit Silberberg (56)			Chalkopyrit Arzberg (22)		
	Md	P75	P25	#7	#12		Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	19.7	52.5	18.3	19.1	18.7		17.6	98.75	15.2	20	1217	12
Co	81	240	20	2223	608		35	206	8.9	15.2	16.6	14.2
Ni	80	153	41	459	1950		27	136	12	23.9	33.5	16.7
Cu	1.5	3.5	0.6	0.83	3.2		3.3	6.8	1.2			
Zn	4.4	18	0.98	480	5600		3.9	317	bdl	713	2187	427
Ga	0.078	0.22	0.047	0.082	0.056		0.052	0.069	0.041	3.38	4.53	2.76
Ge	0.043	0.060	0.027	0.027	0.034		0.100	0.162	0.049	0.266	0.347	0.227
As	55	95	25	89	116		3028	9385	604	0.045	0.157	bdl
Se	0.48	1.14	bdl	0.18	1.27		1.3	1.7	0.75	7.2	8.3	6.1
Mo	0.009	0.109	0.002	0.003	0.037		0.009	0.034	0.003	0.065	0.547	0.021
Ag	0.106	0.527	0.035	0.26	1.0		0.181	0.322	0.084	33.6	39.3	30.4
Cd	0.059	0.232	bdl	3.8	20		0.065	1.425	bdl	5.6	6.3	4.2
In	bdl	bdl	bdl	bdl	0.029		0.003	0.006	bdl	5.95	7.58	5.78
Sn	0.03	0.05	0.017	0.023	0.022		0.02	0.031	0.014	164	178	153
Sb	1.32	4.95	0.42	0.26	0.36		1.52	2.21	0.89	0.577	1.727	0.407
Au	0.001	0.004	bdl	bdl	0.009		0.067	0.182	0.026	0.025	0.037	0.011
Hg	0.21	0.70	bdl	2.26	35		0.19	0.92	bdl	8.01	10.15	5.04
Tl	0.003	0.015	bdl	0.023	0.002		0.003	0.005	0.001	0.053	0.084	0.010
Pb	7.9	44.9	2.935	310	3.03		10	16	4.7	54	128	10
Bi	0.005	0.026	bdl	bdl	bdl		0.011	0.049	0.002	0.036	0.067	0.015
Co/Ni	0.64	1.55	0.39	4.8	0.31		1.08	4.1	0.33			

(ppm)	Chalkopyrit Guggenbach (12)			Sphalerit Grazer Paläozoikum (1073)			Pyrit Grazer Paläozoikum (211)		
	Md	P75	P25	Md	P75	P25	Md	P75	P25
Mn	29.1	93	15.1	64.9	97.1	29.57	19.3	56	14.8
Co	0.128	0.962	0.072	138	173	59	197	1238	13.5
Ni	2.3	7.1	0.58	1.5	3.0	0.43	215	465	43
Cu				590	969	118	2.48	7.1	0.24
Zn	63	152	49				4.8	119	<0.1
Ga	0.230	0.770	0.155	6.22	17.36	1.97	0.054	0.118	0.044
Ge	0.080	0.123	0.045	0.092	0.244	0.022	0.051	0.111	0.036
As	11.75	18.75	1.45	0.26	0.64	0.06	176	644	19.3
Se	1.10	3.97	0.22	4.3	6.0	2.4	0.96	1.60	0.42
Mo	0.013	0.023	0.009	bdl	bdl	bdl	0.015	0.134	0.05
Ag	99	114	82	19.2	34	9.2	0.22	1.31	0.04
Cd	0.45	1.82	0.29	1641	2213	1078	0.09	0.79	<0.01
In	20.54	25.91	17.55	1.74	5.80	0.176	<0.01	<0.01	<0.01
Sn	15.31	17.06	13.75	0.53	0.85	0.14	0.022	0.038	0.014
Sb	10.1	18.75	8.49	5.36	10.25	2.24	1.25	3.38	0.25
Au	0.016	0.020	0.010				0.003	0.026	<0.01
Hg	2.14	2.58	1.78				0.51	1.18	0.18
Tl	0.036	0.099	0.023	0.007	0.022	bdl	0.005	0.034	<0.01
Pb	55	547	25	21	52	10	12	99	2.8
Bi	0.004	0.005	bdl	0.06	0.126	0.008	<0.01	0.011	<0.01
Co/Ni				68	160	23	1.28	5.65	0.21

Tabelle 27. Medianwerte von Sphaleriten aus unterschiedlichen Vorkommen im Grazer Paläozoikum

	Silberberg	Friedrich	Elisabeth	Arzberg	Haufenreith	Rabenstein	Guggenbach
Mn	12	49	50	103	110	7	74
Fe	30295	48000	57750	14020	16090	6300	49800
Co	86	280	168	27	147	28	134
Ni	0.22	2.24	1.14	0.17	2.88	2.63	1.75
Cu	490	63	35	936	424	940	919
Ga	6.1	19.9	10.3	2.1	1.5	5.6	7.4
Ge	0.117	0.141	0.214	0.107	0.002	0.058	0.091
As	0.04	0.12	0.01	0.14	0.60	0.38	0.49
Se	2.29	2.45	2.4	7.1	1.67	5.9	4.5
Mo	0.445	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ag	19.99	24.54	14.44	78.00	2.99	20.22	18.51
Cd	2650	2673	2168	1292	893	1534	1132
In	3.23	2.23	0.20	4.03	20.94	1.01	0.18
Sn	<0.1	<0.1	<0.1	0.37	0.69	0.57	0.85
Sb	5.2	7.6	7.8	5.9	1.2	6.7	4.3
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	0.03	<0.1	<0.1	0.014
Pb	29	23	26	70	10	15	23
Bi	0.09	0.014	<0.1	0.09	<0.1	0.12	0.08

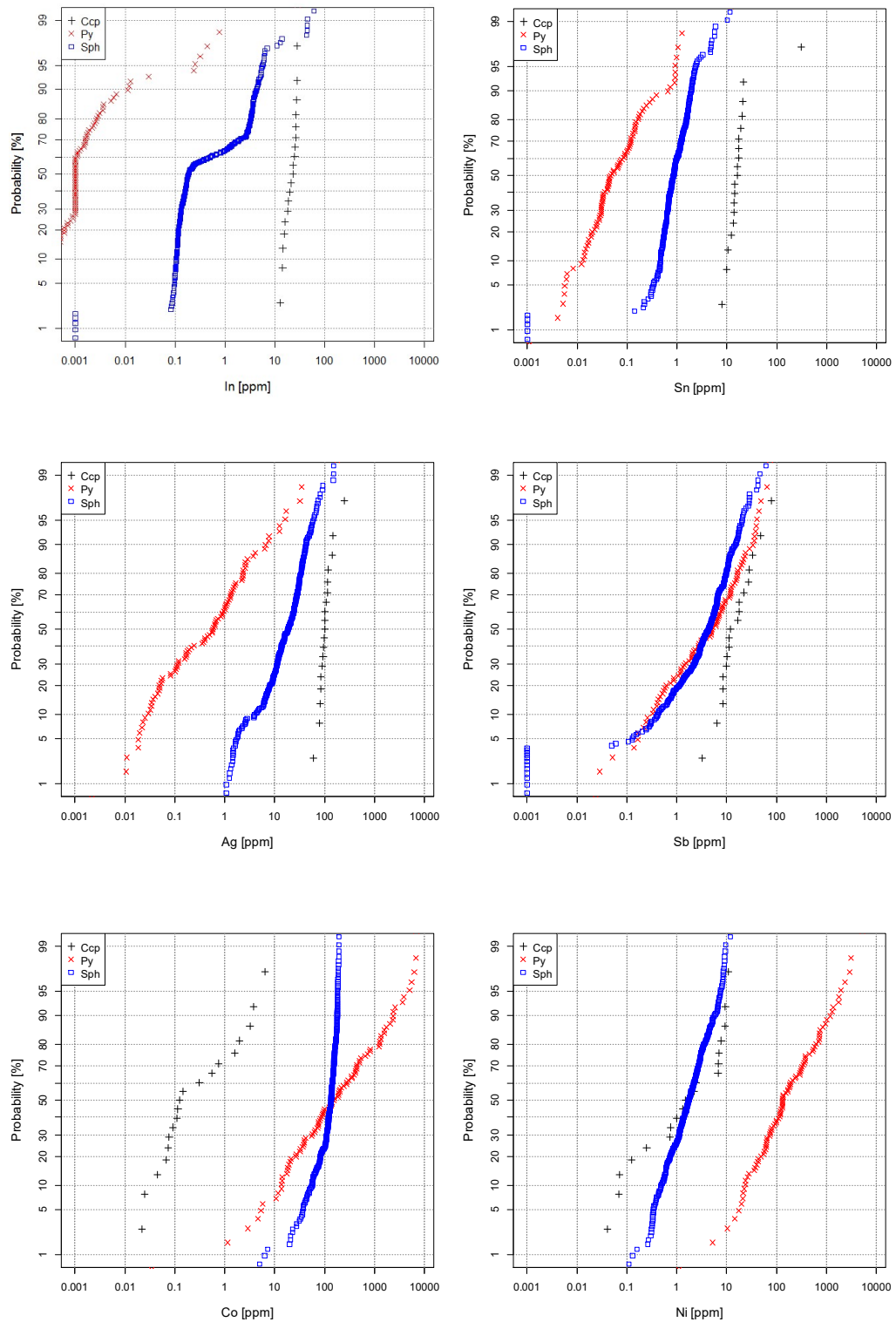


Abbildung 12. Häufigkeitsverteilungen verschiedener Spurenelemente in Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Sphalerit aus dem ehemaligen Bergbau Guggenbach, Grazer Paläozoikum, Steiermark

Die Spurenelementanalysen der Fe-Cu- und Zn-Sulfide aus Erzvorkommen im Grazer Paläozoikum belegen eine hohe Variabilität zwischen einzelnen Vorkommen. Dies wurde

bereits an den Sphaleriten deutlich, die Eisenkonzentrationen (Medianwerte) zwischen 0.6 und 5.8%, sowie signifikant unterschiedliche Konzentrationen von Mn, Co, Ga, Ag, Cd, In und Sb aufweisen (Tabelle 27; Onuk 2018, Melcher und Onuk 2019). Von den untersuchten Sphaleriten sind jene aus Arzberg am Ag-reichsten, jene von Haufenreith am In-reichsten und jene von Deutschfeistritz (Elisabeth und Friedrichbau) am reichsten an Sb und Ga. Diese Heterogenität kommt in den Zinkblende-Konzentratanalysen von Cerny und Schroll (1995) nur teilweise (bei Sb, In, Ga) zum Ausdruck (Tabelle 28).

Tabelle 28. Analysen von Zinkerzkonzentraten aus dem Grazer Paläozoikum (Cerny und Schroll 1995) und ein primäres Bleiglianzerz aus Arzberg (Reiter und Weber 2005); Zn, Fe und Pb in %, alle anderen Elemente in ppm.

	Zn %	Fe %	Pb %	Ge	Ga	Cd	In	Sb	Ag	As	Co	Cu
Silberberg, 2. Hangendlager	61.3	3.6	0.78	10	24	2200	10	100	40	9	105	
Übelbach, Ludwigstollen	61.1	4.25	0.14	10	25	2050	5	17		4		
Arzberg- Haufenreith	60.1	4.52	0.3	10	11	1800	29	17	12	16		
Arzberg, primäre Bleivererzung	0.034	13.9	67.6	0.08	3.08	14	0.16	122	400	1	8.56	202

Pyrite aus 6 Vorkommen sind generell angereichert an Co gegenüber Ni ($Md\ Co/Ni = 1.28$) sowie an As über Sb (Median $As/Sb = 242$). Die Co-Konzentrationen im gesamten Datensatz ($N = 211$) schwanken zwischen 0.1 ppm und 1.19 %, jene von Ni zwischen 0.5 ppm und 0.59 %. Die höchsten Medianwerte wurden in Arzberg mit 638 ppm Co und im Friedrichbau mit 329 ppm Ni festgestellt. Die As-Konzentrationen erreichen maximal 2.5 % und liegen im Mittel bei 176 ppm (Median). Sie liegen damit deutlich über dem Medianwert von Pyrit aller untersuchten Vorkommen (89 ppm; Tabelle 5). Die Konzentrationen der seltenen Hochtechnologiemetalle Ge, Ga und In sind meist unterhalb von 1 ppm (P90 von Ga = 0.58 ppm, Ge 0.22 ppm; In <0.01 ppm), jene von Ag betragen als Medianwert 0.22 ppm (P90 = 5.7 ppm). Die Au-Konzentrationen der 211 analysierten Pyrite liegen zu 90% unterhalb von 0.13 ppm; einige Ausreißer aus Arzberg erreichen Werte bis 26 ppm und korrelieren nicht mit Ag. Im direkten Vergleich scheinen die Pyrite vom Silberberg, bei einigen Ausreißern, doch refraktäres Gold mit einem Medianwert um 0.07 ppm zu führen (P90 = 0.36 ppm).

Nicht durch Neben- oder Einschlussminerale kontaminierte Pyrrhotine wurden nur im Elisabethbau analysiert (Tabelle 26). Diese erweisen sich als sehr Ni-reich, bei einem Co/Ni-Verhältnis von 0.14. Ähnlich zum Pyrit aus dem gleichen Vorkommen, enthalten die Pyrrhotine einige ppm Ag (5.4 ppm im Pyrrhotin, 4.1 ppm im Pyrit).

Chalkopyrite wurden von Arzberg und Guggenbach untersucht (Tabelle 26, Abbildung 12). Jene von Guggenbach sind reicher an Ag (99 ppm vs. 34 ppm in Arzberg), Sb (10 ppm vs. 0.6 ppm) und In (20.5 ppm vs. 6 ppm), aber ärmer an Sn (15 vs. 164 ppm in Arzberg), Ga (0.2 vs. 3.4 ppm), Ge (0.08 vs. 0.27 ppm) und Hg (2.1 vs. 8 ppm). Die Spurenelementzusammensetzung der Chalkopyrite ist daher deutlich verschieden in dem Vorkommen westlich der Mur (Guggenbach) zu jenem östlich davon (Arzberg). In Arzberg sind die Sphalerite somit Ag-reicher als Chalkopyrite, eine sehr ungewöhnliche Situation im Vergleich zu anderen untersuchten Vorkommen.

In Guggenbach sind Ag, Sb, Sn und In eindeutig im Chalkopyrit stärker konzentriert als im Sphalerit (Abbildung 12). Kobalt wird sowohl im Pyrit als auch im Sphalerit, Ni nur im Pyrit eingebaut. Im Vergleich der Spurenelementdaten von Fe-Cu- und Zn-Sulfiden aus 6 Pb-Zn-(Ba)

Vorkommen im Grazer Paläozoikum können folgende Gesetzmäßigkeiten zusammengefasst werden:

- Mangan ist vorzugsweise in Pyrrhotin (Elisabethbau) und fallweise Pyrit und Sphalerit eingebaut
- Pyrit ist der wichtigste Co-Träger (Md aller Analysen 197 ppm), dicht gefolgt von Pyrrhotin (152 ppm, Elisabethbau) und Sphalerit (138 ppm, Md aller Analysen)
- Pyrrhotin ist der wichtigste Ni-Träger, gefolgt von Pyrit; Sphalerit und Chalkopyrit spielen keine Rolle
- Gallium ist in einigen Sphaleriten (Friedrichbau, Md 20 ppm) und Chalkopyriten (Arzberg, Md 3.4 ppm) schwach angereichert, fehlt aber in den Fe-Sulfiden (Md < 0.1 ppm)
- Sphalerit und Chalkopyrit sind Germaniumträger, allerdings mit sehr geringen, nicht ökonomisch relevanten Konzentrationen
- Einige Sphalerite (Haufenreith) und Chalkopyrite (Guggenbach) sind mit Medianwerten von 20 ppm schwach an Indium angereichert; im Allgemeinen sind die In-Konzentrationen aber gering (Sphalerit 1.7 ppm, Pyrit 0.1 ppm)
- Silber kann in Chalkopyrit (Guggenbach) und Sphalerit (Arzberg) schwach angereichert sein; die Medianwerte liegen jedoch nie oberhalb von 100 ppm.
- Antimonkonzentrationen sind in allen Sulfiden gering, in Sphalerit und Chalkopyrit ≤ 10 ppm, im Pyrit lediglich in den Elisabeth- und Friedrichbauen im Bereich von wenigen ppm.
- Arsen ist in den Erzen an Pyrit gebunden, jedoch mit sehr unterschiedlichen Mediankonzentrationen; sehr hohe Werte wurden am Silberberg gemessen (Md 0.3 %).
- Die Sulfiderze im Grazer Paläozoikum sind arm an Se (höchste Werte im Sphalerit und Chalkopyrit von Arzberg mit 7 ppm), Mo (schwach erhöht im Sphalerit vom Silberberg mit 0.4 ppm), Hg (erhöhte Werte mit Md = 8 ppm im Chalkopyrit von Arzberg), Tl und Bi.

Die Bulk-Analyse von Pb-reichen Erzen aus Arzberg zeigt, dass Galenit ein wichtiger Träger von Ag und Sb in der Paragenese ist, jedoch zum Gesamtbudget für Co, Ni, Ge, Ga und In nur einen sehr kleinen Beitrag liefert (Tabelle 28).

6. Diskussion

Im gegenständlichen Bericht werden die Spurenelementdaten von über 2200 Messungen an Cu- und Fe-Sulfiden aus 23 Vorkommen in den Ostalpen vorgestellt. Der Datensatz umfasst insgesamt mehr als 52,000 Werte. Die multivariate geostatistische Auswertung der Daten ist erst am Beginn. Die bisher vorliegenden Auswertungen werden im Folgenden vorgestellt.

6.1. Pyrit

Die wichtigsten diskriminierenden Elemente im Pyrit sind Co, Ni, As und Sb, deren Konzentrationsbereiche mehrere Größenordnungen umfassen können (Tabelle 4, Tabelle 5, Abbildung 5). In einem Co/Ni vs. As/Sb Diagramm für die Medianwerte aller Vorkommen wird die enorme Streuung der Zusammensetzung deutlich (Abbildung 13).

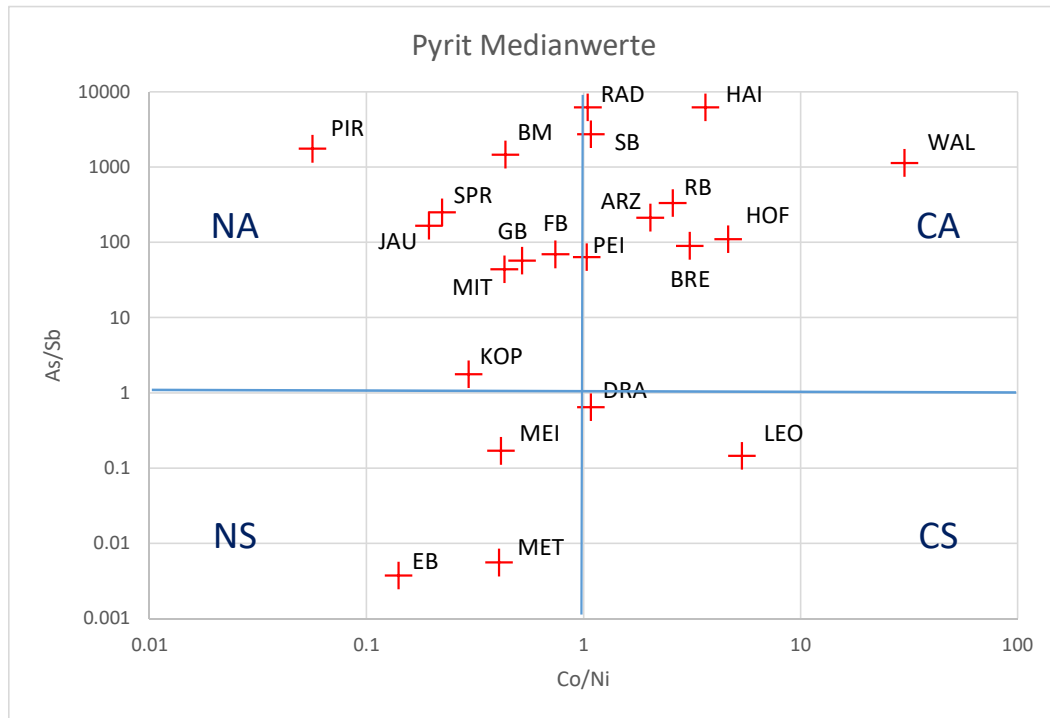


Abbildung 13. Diagramm der Co/Ni und As/Sb Medianwerte von Pyriten aus 22 Vorkommen. Abkürzungen: ARZ, Arzberg; BM, Brennermesozoikum; BRE, Brenntal; DRA, Drassnitz; EB, Elisabethbau; FB, Friedrichbau; GB, Guggenbach; HAI, Haidbach; HOF, Hochfeld; JAU, Jauken; KOP, Koprein; LEO, Leogang; MEI, Meiselding; MET, Metnitz; MIT, Mitterberg; PEI, Peitingalm; PIR, Pirkach; RAD, Radhausberg; RB, Rabenstein; SB, Silberberg; SPR, Sprinzgasse; WAL, Walchen. Abkürzungen CA, CS, NA, NS siehe Text

Basierend auf den Medianwerten können grundsätzlich vier Pyrittypen unterschieden werden (Abbildung 13): Typ NS (Ni-Sb): repräsentiert durch Elisabethbau, Metnitz, Meiselding; Typ CS (Co-Sb): Leogang; Typ NA (Ni-As): Pirkach, Jauken, Sprinzgasse, Brennermesozoikum, Mitterberg, Guggenbach, Friedrichbau; Typ CA (Co-As): Walchen, Haidbach, Hochfeld, Brenntal, Rabenstein, Arzberg. Die Vorkommen Radhausberg, Silberberg, Peitingalm sind Co-Ni-As dominiert, Pyrite aus der Drassnitz liegen etwa im Mittelpunkt des Diagramms bei Co/Ni = 1 und As/Sb = 1. In einigen Vorkommen ist die Variation so groß, dass die Einzelanalysen in mehrere Felder fallen (Grazer Paläozoikum und Radhausberg: Typen CA und NA; andere weisen zwei deutlich unterscheidbare Cluster auf, z.B. Arzberg und Meiselding (jeweils mit NS und CA-Typen).

Duran et al. (2015) haben einen Versuch unternommen, magmatische und hydrothermale Pyrite durch Spurenelementverhältnisse zu diskriminieren, und dies dann erfolgreich auf detritische Sulfide in glazialen Sedimenten angewandt (Duran et al. 2019). In magmatischen Systemen ist Pyrit meist reich an Co und Se, aber arm an Sb und As. Abbildung 14 zeigt die Medianwerte für Pyrite der untersuchten Vorkommen. Auf den ersten Blick erscheint die Lage der Mediane chaotisch und willkürlich. Zudem streuen die Werte in Einzelpopulationen beträchtlich (Abbildung 15). Bei genauerer Betrachtung fallen viele Pyritanalysen aus der Habach-Serie ins magmatische Feld, z.B. Haidbach, Hochfeld, Peitingalm und Brenntal. Durch die Assoziation mit basischen und ultrabasischen Nebengesteinen ist dies auch verständlich, denn auch lagerstättenbildende hydrothermale Lösungen können in solchen Umgebungen stark an Co angereichert sein. Pyrite vom Radhausberg fallen ins hydrothermale Feld und stimmen mit Literaturdaten zu orogenen Goldlagerstätten überein. Viele stratiforme Vorkommen fallen ins hydrothermale Feld mit Affinität zu VHMS (vulkanogen-hydrothermalen

Massivsulfiden), wie Meiselding, Walchen, Silbersberg und Friedrichbau im Grazer Paläozoikum, sowie Sprinzgasse. Die karbonatgebundenen Vorkommen Jauken und Pirkach fallen mit sehr niedrigen Co/Sb und Se/As Verhältnissen ins niedrigthermale Feld. Unerwartet ist die magmatische Affinität der Pyrite für Arzberg und Elisabethbau (Grazer Paläozoikum) sowie im Besonderen für Leogang; in den beiden letztgenannten Vorkommen sind die Pyrite ungewöhnlich As-arm (Md <0.1 ppm; Tabelle 5) und könnten daher auch aus analytischen Gründen zu weit ins magmatische Feld rücken.

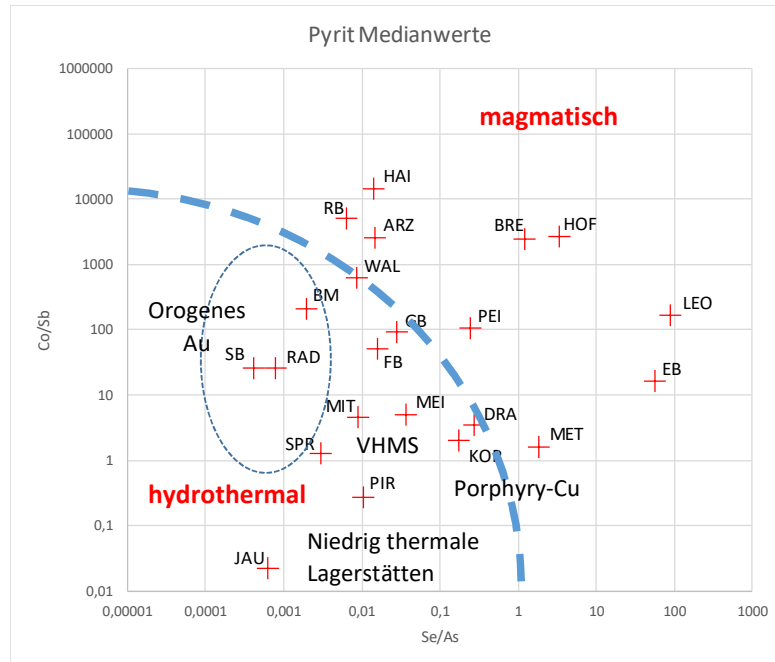


Abbildung 14. Diskrimination von Pyritanalysen aufgrund von Spurenelementverhältnissen (Duran et al. 2015)

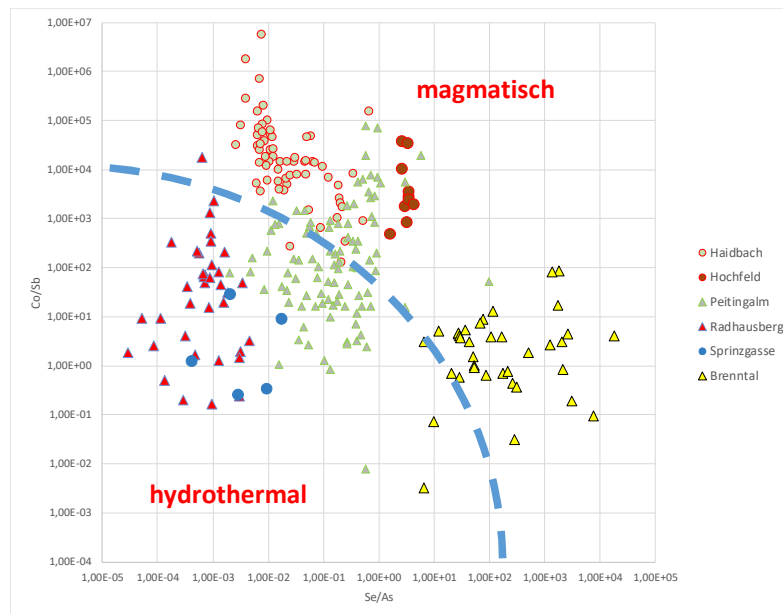


Abbildung 15. Darstellung der Pyritpopulationen im Tauernfenster im Diagramm von Abbildung 14

6.2. Pyrrhotin

Kobalt und Ni sind die einzigen wirtschaftlich interessanten Spurenelemente im Pyrrhotin. Pyrrhotine aus 6 untersuchten Vorkommen zeichnen sich durch starke Variation der Co- und Ni-Konzentrationen aus (Abbildung 6, Tabelle 6, Tabelle 7). Während diese Elemente in einigen Vorkommen korrelieren (Drassnitz, Meiselding), zeigen sich in vielen Fällen Gruppierungen und Cluster bestimmter Co/Ni Verhältnisse. (Abbildung 16). Weitere Spurenelemente in höheren Konzentrationen sind Mn und Se; die Gehalte der Hochtechnologiemetalle Ga, Ge und In liegen mit wenigen Ausnahmen im sub-ppm-Bereich. Auffallend sind bestimmte Abhängigkeiten, so sinken die Ge- und Se-Konzentrationen mit steigendem Co/Ni Verhältnis.

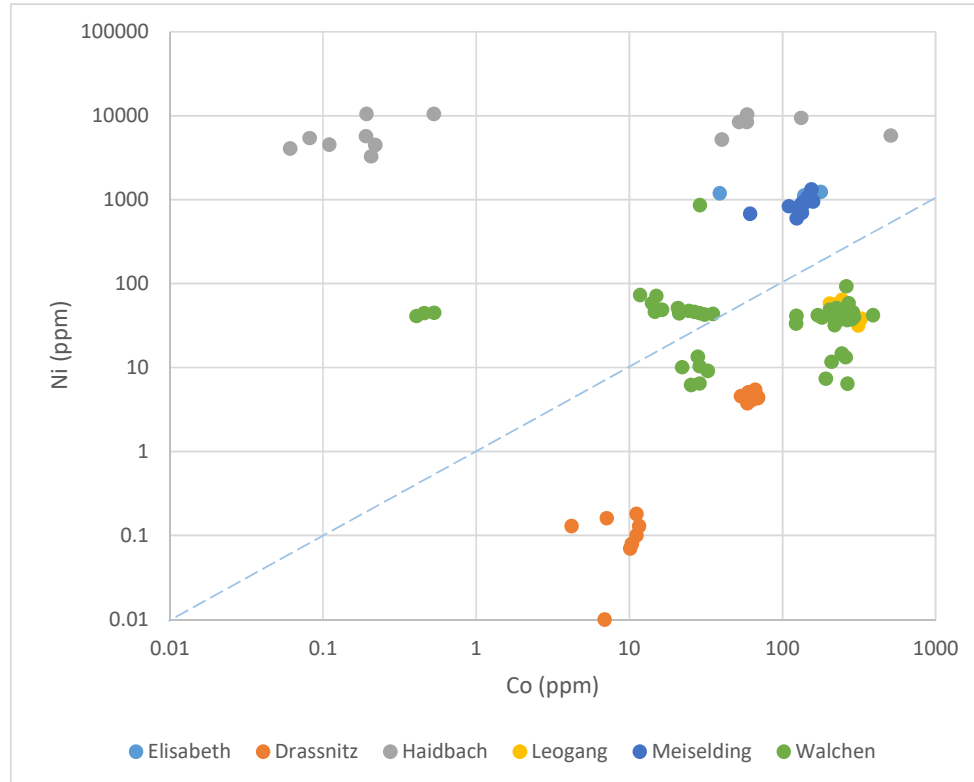


Abbildung 16. Variation der Co- und Ni-Konzentrationen in Pyrrhotin

6.3. Chalkopyrit

Chalkopyrit aus den 14 untersuchten Vorkommen zeigt eine starke Variation der Spurenelementkonzentrationen (Tabelle 2, Tabelle 3, Abbildung 4). Ähnlich wie im Pyrit streuen auch hier, bei geringeren Absolutkonzentrationen, die Co/Ni und As/Sb Verhältnisse über mehrere Größenordnungen (Abbildung 17). Bei Betrachtung der Medianwerte dieser Verhältnisse fällt jedoch auf, dass Chalkopyrite häufiger Ni- und Sb-dominiert sind als Pyrite (Abbildung 13). Etwa die Hälfte der Vorkommen weist As-Vormacht auf, und nur 2 Vorkommen sind Co-dominiert gegenüber Ni (Koprein, Meiselding). In vielen Vorkommen liegen die Co/Ni Verhältnisse zwischen 0.1 – 10.

Die möglicherweise ökonomisch interessanteren Spurenelemente im Chalkopyrit sind Ag, In und Ge. Indium korreliert im gesamten Datensatz sehr gut positiv mit Sn und moderat mit Ag, jedoch nicht mit Ge, das wiederum moderat negativ mit Ag korreliert. Das In/Ge vs. Ag/Sn Diagramm diskriminiert Ag-dominierte von Sn-dominierten Vorkommen, und zusätzlich In-

reichere Vorkommen von wenigen, in denen Ge relativ angereichert ist (Koprein, Mitterberg; Abbildung 18). Es ergibt sich zudem eine geologische Relevanz, indem die Medianwerte der Vorkommen im Tauernfenster nahe beisammen in einem Bereich bei $Ag/Sn > 1$ und In/Ge 1-10 zu liegen kommen (grünes Feld). Chalkopyrite in Vorkommen aus ostalpinen Einheiten streuen stärker und sind in vielen Fällen Sn-dominiert ($Ag/Sn < 1$).

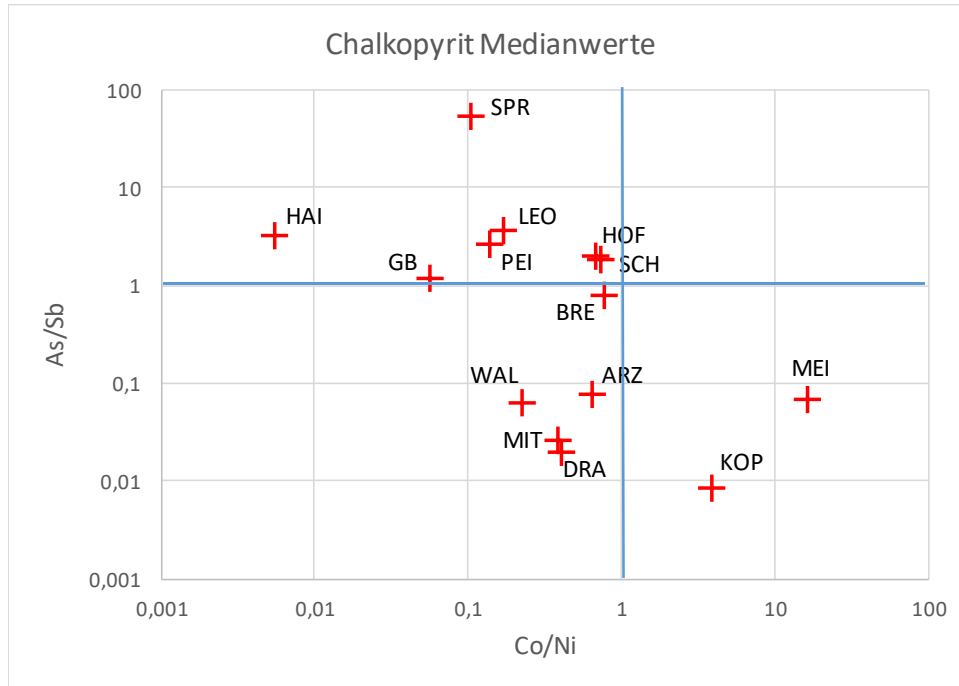


Abbildung 17. Diagramm der Co/Ni und As/Sb Medianwerte von Chalkopyriten aus 14 Vorkommen. Abkürzungen siehe Abbildung 13; SCH = Schwaz

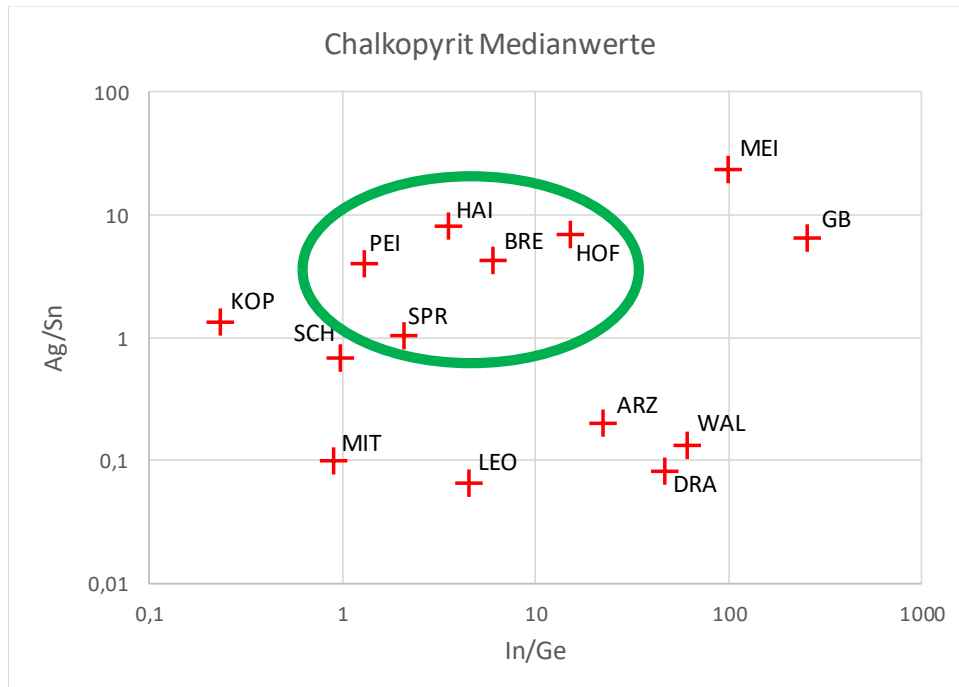


Abbildung 18. Diagramm der In/Ge und Ag/Sn Medianwerte von Chalkopyriten aus 14 Vorkommen. Abkürzungen siehe Abbildung 17. Das grüne Feld markiert Vorkommen im Tauernfenster.

Ein Spurenelementdiskriminationsdiagramm wurde von Duran et al. (2019) vorgestellt; anhand der Se, Cd und Ni Verhältnisse konnten „magmatische“ von „hydrothermalen“ Chalkopyriten unterschieden werden. Fallen die darstellenden Punkte in Richtung der Se-Ecke, ist eine Unterscheidung nicht möglich. Das entsprechende Diagramm für Medianwerte der untersuchten Vorkommen (Abbildung 19) zeigt einige Mediane im oder nahe am magmatischen Feld (Leogang, Guggenbach, Arzberg, Sprinzgasse, u.U. auch Haidbach) und viele im hydrothermalen Feld (Drassnitz, Koprein, Meiselding, Peitingalm, Walchen, Schwaz). Für einige Vorkommen ist eine Diskrimination nicht möglich.

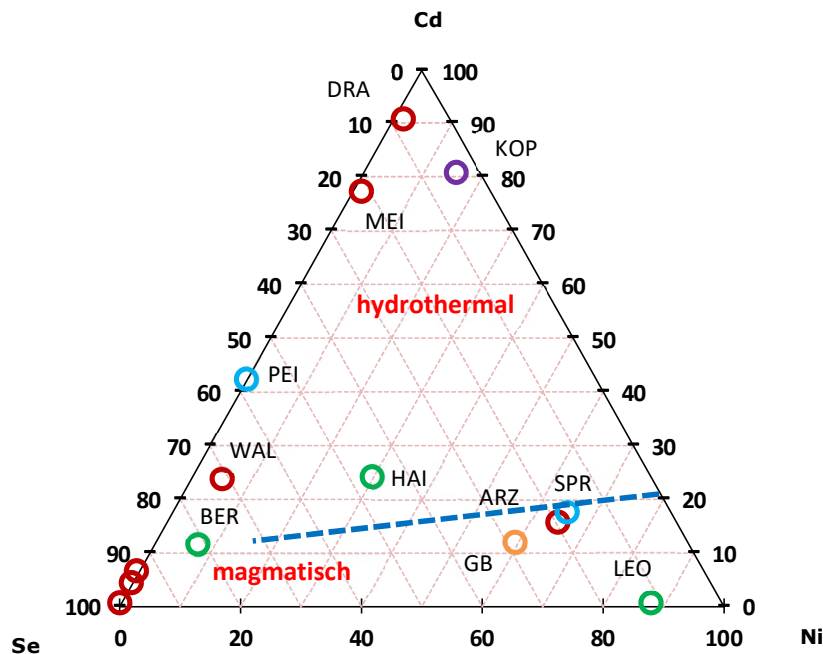


Abbildung 19. Cd-Se-Ni Diskriminationsdiagramm für Chalkopyrit (Duran et al. 2018)

6.4. Paragenesen und Bildungstemperaturen

Der Fokus im vorliegenden Projekt liegt auf der Evaluierung der Spurenelementzusammensetzungen von Fe- und Cu-Sulfiden. Aufgrund der Tatsache, dass in vielen der bearbeiteten Proben bereits im Vorgängerprojekt „Identifikation und Klassifizierung potentieller Hochtechnologie-Metall Ressourcen in ostalpinen Blei-Zinklagerstätten“ (Melcher und Onuk 2018) Sphalerit mittels LA-ICP-MS analysiert worden war, ist in diesen Proben zumeist Sphalerit eindeutig die dominante Sulfidphase, und Fe-Cu Sulfide sind klare Nebenbestandteile. Häufig war es schwierig, in den Präparaten genügend Fe-Cu Sulfide ausreichender Größe zu finden. Anders sieht es bei den Vorkommen aus, die erst im Laufe des Projekts näher untersucht wurden, vor allem Brenntal, Drassnitz, Peitingalm, Radhausberg, Hochfeld, Mitterberg und Schwaz. Aus den Pb-Zn Vorkommen in mesozoischen Karbonatgesteinen konnten, mit Ausnahme des Brennermesozoikums, keine mit Sphalerit koexistierenden Sulfide analysiert werden; von den Vorkommen Jauken und Pirkach liegen jedoch recht reine Pyriterze vor. In der nun folgenden Diskussion wird der Frage nach der Präferenz bestimmter Sulfide beim Einbau von Spurenelementen systematisch nachgegangen.

Für einige Spurenelemente sind die Präferenzen aus kristallchemischen Gründen klar ersichtlich (George et al. 2016, Lockington et al. 2014). So korrelieren die zweitwertigen Ionen Co, Ni, Fe und Mn, sowie die in Sulfidstrukturen drei- oder fünfwertigen Ionen As und Sb.

Komplexer sind gekoppelte Substitutionen unterschiedlich geladener Ionen wie Ag^+ , In^{3+} , Sn^{4+} und Ge^{4+} . In Mineralen mit ausgeprägt kovalentem Bindungscharakter, z.B. Chalkopyrit, funktionieren die klassischen Substitutionsregeln von V.M. Goldschmidt jedoch nicht. Bei genauerer Durchsicht der Datenlage wird klar, dass auch weitere Parameter beim Einbau von Spurenelementen eine Rolle spielen müssen. Möglich sind: (i) die Reihenfolge der Kristallisation in einer Paragenese aus einer abkühlenden hydrothermalen Lösung oder Schmelze („Konkurrenz“ durch ko-kristallisierende Phasen mit höherem Aufnahmevermögen eines bestimmten Spurenelements unter den gegebenen Bedingungen); (ii) Änderungen der Aufnahmekapazität bestimmter Sulfidstrukturen bei Temperatur- (und Druck-) Änderung (z.B. Konversion von Hoch- zu Niedrigtemperatur-Chalkopyrit; unterschiedliche Pyrrhotin-Modifikationen), sowie allgemein bei Änderung der physikochemischen Parameter wie pH, Eh, $f\text{S}_2$, $f\text{H}_2\text{O}$ etc. (iii) Einfluss des Nebengesteins bei Wechselwirkung mit hydrothermalen Lösungen; (iv) chemische Variationen in der Auslaugungszone. Für die hier untersuchten Paragenesen werden Beobachtungen mitgeteilt, die in Tabelle 29 für einige Spurenelemente zusammengefasst sind.

Mangan

Sobald Sphalerit in der Paragenese auftritt, sind dort die Mn-Konzentrationen am höchsten, gefolgt von Pyrrhotin und Pyrit, und am niedrigsten im Chalkopyrit. Ausnahmen gibt es im Grazer Paläozoikum ($\text{Mn}_{\text{py}} > \text{Mn}_{\text{sph}}$) sowie im Hochfeld ($\text{Mn}_{\text{cp}} = \text{Mn}_{\text{py}}$) und in Metnitz ($\text{Mn}_{\text{py}} = \text{Mn}_{\text{sph}}$).

Kobalt

In 4-Phasenparagenesen (py, po, cp, sph) sind Co-Konzentrationen in Pyrit oder Pyrrhotin immer höher als in Sphalerit. In einigen 3-Phasenparagenesen wie in Koprein und Guggenbach gilt jedoch $\text{Co}_{\text{sph}} > \text{Co}_{\text{py}}$; im Elisabethbau sind die Konzentrationen in Pyrit, Chalkopyrit und Sphalerit ähnlich hoch, ebenso in der Sprinzgasse.

Nickel

Es gilt grundsätzlich: Ni ist in Fe-Sulfiden $>$ Chalkopyrit $>$ Sphalerit; meist gilt auch $\text{Ni}_{\text{po}} > \text{Ni}_{\text{py}}$, außer in Drassnitz.

Gallium

Wenn Sphalerit vorhanden ist, hat dieser die höchsten Ga-Konzentrationen. Eine Ausnahme ist Arzberg, wo $\text{Ga}_{\text{cp}} > \text{Ga}_{\text{sph}}$. Generell führt Chalkopyrit höhere Ga-Konzentrationen als Pyrit und Pyrrhotin.

Germanium

Sphalerit hat von 15 untersuchten Paragenesen nur in 8 die höchsten Ge-Konzentrationen; in Drassnitz, Walchen, Leogang, Koprein und Sprinzgasse weist Chalkopyrit höhere Ge-Werte auf, im Brenntal führen sogar Pyrit und Chalkopyrit höhere Ge-Konzentrationen als Sphalerit.

Arsen

In der Regel ist As im Pyrit konzentriert, manchmal aber auch im Chalkopyrit (Leogang); im Sphalerit und Pyrrhotin sind die Konzentrationen generell am geringsten.

Selen

Wenn Sphalerit in der Paragenese vorhanden ist, sind dort die Se-Konzentrationen am höchsten. Sonst sind sie im Chalkopyrit meist höher als im Pyrit; Pyrrhotin hat manchmal höhere Werte als Pyrit (Leogang, Walchen, Haidbach).

Tabelle 29. Einbau von Spurenelementen in Fe-Cu-Zn Sulfide in Vorkommen der Ostalpen: Präferenzen. Abkürzungen: cp, Chalkopyrit; po, Pyrrhotin; py, Pyrit; sph, Sphalerit

IRIS Nr	Vorkommen	Analysierte Phasen	Mn	Co	Ni	Ga	Ge	As	Se	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb
1660	Meiselding	po,py,cp,sph	sph>po=py>cp	py>sph>po>cp	po>py>sph>cp	sph>cp>po=py	sph=po>py>cp	py>>sph>cp>po	sph>cp=py>po	po>py>cp>sph	cp>po=sph>py	sph>>cp>py>po	sph>cp>po=py	cp>sph>py=po	po>py>sph>cp
383	Drassnitz	po,py,cp,sph	sph>>po=py>cp	po>py=sph>cp	py>po>cp>sph	sph>cp>po=py	cp>sph>py>po	py>po>sph>cp	sph>cp>po=py	sph>py=po=cp	cp>>sph>py>po	sph>>cp>py>po	sph>cp>py=po	cp>>sph>py>po	py>cp>sph>po
1512	Leogang/Schwarzleo	po,py,cp,sph	sph>po>py=cp	po>py>sph>>cp	po>cp=py>sph	sph>cp>po=py	cp>sph>po=py	cp>po>py>sph	sph>po>py>cp	cp>po>py>sph	cp=sph>po=py	sph>>all	sph>cp>po=py	sph=cp>po=py	cp=sph>py>po
3065	Walchen (Öblarn)	po,py,cp,sph	sph>po>py>cp	py>po>sph>cp	po>py>cp>sph	sph=cp>po=py	cp>po=py>sph	py>>cp>po>sph	sph=cp=po>py	po>py>cp>sph	cp>>sph>po>py	sph>>cp>py=po	sph>cp>>po=py	cp>>sph>py=po	cp>sph>py=po
1337	Koprein	py, cp, sph	sph>py>cp	sph>>py>cp	py>>cp>sph	sph>cp>py	cp>sph>py	py>cp>sph	sph>py=cp	-	cp=sph>py	sph>>cp>py	sph>>cp>py	sph>cp>py	cp>sph>py
1749	Brenntal	py,cp,sph	sph>cp=py	py>sph>cp	py>cp=sph	sph>cp>py	py>cp>sph	py>cp>py	sph>cp>py	py>cp=sph	cp>sph>py	sph>cp>py	sph>cp>py	cp>sph>py	cp>sph>py
2629	Sprinzgasse	py,cp,sph	sph>>py>cp	cp=sph>cp	py>cp>>sph	sph>cp>>py	cp>sph>py	py>cp>sph	sph>cp>py	sph>cp=py	cp>>sph>py	sph>>cp>py	sph>cp>py	cp>sph>py	py>cp>sph
881	Haidbachgraben	po,py,cp	po=py>cp	py>>po>cp	po>py>cp	cp>po=py	po>cp>py	py>>cp>po	po>cp>py	po>py=cp	cp>po>py	cp>po>py	cp>po=py	cp>po>py	cp=py>po
785, 1621	Brennermesozoikum	py,sph	sph>py	py>sph	py>sph	sph>py	sph>py	py>sph	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py
3016	Vellach-Metnitz	py, sph	Py = sph	sph > py	py > sph	sph > py	sph > py	sph > py	sph > py	py>sph	sph > py	sph > py	sph > py	sph > py	py>sph
1694	Mitterberg/Mühlbach	py,cp	py>cp	py>cp	py>cp	cp>py	cp>py	py>cp	cp>py	py>cp	py=cp	py=cp	cp>py	cp>py	py>cp
1012	Hochfeld	py,cp	py=cp	py>cp	py>cp	cp>py	cp>py	py>cp	cp>py	py>cp	cp>py	cp>py	cp>py	cp>py	cp>py
1987	Peitingalm	py,cp	py>cp	py>cp	py>cp	cp>py	cp>py	py>cp	cp>py	cp>py	cp>py	cp>py	cp>py	cp>py	py>cp
346	Elisabethbau	po,py, sph	po=py>sph	sph=po=py	Po>py>>sph	Sph>po=py	Sph>po=py	po=py>sph	sph>py>po	po>py>sph	sph>po>py	sph>po>py	-	-	Sph>py>po
885	Guggenbach	py,cp sph	sph>cp>py	sph>py>cp	py>cp>>sph	sph>cp>py	sph>cp>py	py>cp>sph	sph>cp>py	cp=py>sph	cp>sph>py	sph>>cp>py	cp>>sph>py	cp>sph>py	sph>cp>py
98	Arzberg	py,cp, sph	sph>cp=py	py>>sph>cp	py>cp>sph	cp>sph>py	cp>sph>py	py>cp>sph	sph=cp>py		sph>cp>py	sph>>cp>py	cp>sph>py	cp>>sph>py	sph>py>cp
823	Silberberg	py, sph	py>sph	sph>py	py>sph	sph>py	sph=py	py>>sph	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py		sph>py
2165	Rabenstein	py, sph	py>sph	py>sph	py>sph	sph>py	sph>py	py>sph	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py
3365	Friedrichbau	py, sph	sph>py	sph>py	py>sph	sph>py	sph>py	py>sph	sph>py		sph>py	sph>py	sph>py	sph>py	sph>py

Molybdän

Mo-Konzentrationen sind in Fe-Cu-Zn Sulfiden gering, in Fe Sulfiden aber höher als in Chalkopyrit und sehr gering im Sphalerit.

Silber

In 11 von 12 Paragenesen liegen die höchsten Ag-Gehalte im Chalkopyrit vor. Eine Ausnahme ist Arzberg mit $Ag_{sph} > Ag_{cp}$.

Cadmium

Hier gilt generell: $Cd_{sph} \gg Cd_{cp} > Cd_{py,po}$.

Indium

In 4-Phasenparagenese sind die In-Konzentrationen im Sphalerit höher als im Chalkopyrit; in 3-Phasenparagenesen gibt es drei Fälle mit $In_{sph} > In_{cp}$ (Koprein, Brenntal, Sprinzgasse), sowie zwei mit $In_{cp} > In_{sph}$ (Guggenbach, Arzberg). Wenn Sphalerit fehlt, ist Chalkopyrit der wichtigste In-Träger.

Zinn

In 4-Phasenparagenese gilt $Sn_{cp} > Sn_{sph}$, mit der Ausnahme Leogang ($Sn_{cp} = Sn_{sph}$); in 3-Phasenparagenese gilt $Sn_{cp} > Sn_{sph} > Sn_{py}$, nur in Koprein ist $Sn_{sph} > Sn_{cp}$.

Antimon

Alle Sulfide können höchste Sb-Gehalte in einer Paragenese aufweisen: Chalkopyrit in Leogang, Walchen, Koprein, Brenntal, Haidbach, und Hochfeld; Sphalerit in Elisabethbau, Guggenbach, Arzberg; Pyrrhotin in Meiselding; Pyrit in Drassnitz, Sprinzgasse, Metnitz und Peitingalm.

Thallium

Kann in Pyrrhotin, Pyrit und Chalkopyrit höchste Werte in einer Paragenese erreichen; in Sphalerit sind nur die karbonatgebundenen Vorkommen (Brenner) TI-reich. Höchste Werte im Chalkopyrit wurden gemessen in Walchen, Koprein, Haidbach, Hochfeld; im Pyrit in Drassnitz, Leogang, Sprinzgasse; im Pyrrhotin in Meiselding und Elisabethbau.

Wismut

Die Konzentrationen sind zumeist meist sehr niedrig; in Leogang, Koprein und Brenntal ist Bi an Chalkopyrit gebunden; in Sprinzgasse, Haidbach, Mitterberg, Brenner, Peitingalm an Pyrit; in Walchen an Pyrrhotin und in Arzberg an Sphalerit.

Sulfid-Thermometrie

Mögliche Abhängigkeiten von lagerstättenbildenden Parametern, i.W. der Temperatur, können durch Sulfid-Austausch-Geothermometer überprüft werden. Hier wurde vor Kurzem das GGIMFis-Geothermometer für Sphalerit etabliert (Frenzel et al. 2016), das auf unabhängig gewonnenen Temperaturabschätzungen, meist über Flüssigkeitseinschlußuntersuchungen an Quarz, und deren Korrelation mit einem empirisch ermittelten Faktor beruht, der die Konzentrationen von Ga, Ge, In, Fe und Mn in Sphalerit berücksichtigt. Mithilfe des GGIMFis-Thermometers wurden die Bildungstemperaturen von Sphalerit in den von P. Onuk untersuchten Vorkommen in den Ostalpen abgeschätzt (Tabelle 30) (Onuk 2018). Es zeigt sich allerdings, dass das Thermometer bei Temperaturen oberhalb von 310°C (-350°C, mündl. Mitt. Frenzel) aufgrund einer „Schließungstemperatur“ keine realistischen Werte mehr ergibt (Frenzel et al. 2016). Im untersuchten Datensatz handelt es sich bis auf wenige Ausnahmen um – häufig polyphas - metamorph überprägte Erzvorkommen. Die Metamorphosebedingungen reichen bis in die Amphibolitfazies (z.B. im Tauernfenster). Für viele Vorkommen in paläozoischen Gesteinen der ostalpinen Decken sind Metamorphosetemperaturen von 300 bis

maximal 450°C realistisch. Im gegenständlichen Projekt untersuchte Vorkommen, in denen niedrigere metamorphe Überprägungstemperaturen angenommen werden können, schließen Drassnitz, Metnitz, Koprein, Mitterberg (wahrscheinlich alles spät- bis posttektonische und post-metamorphe Ganglagerstätten), sowie Jauken und Pirkach (nur diagenetisch überprägte karbonatgebundene Lagerstätten in Triaskalken) ein; für erstere ergibt das GGIMFis-Thermometer 359°C (Drassnitz), 173°C (Mettitz) und 290°C (Koprein), für letztere liegen die Temperaturen bei 140°C (Jauken). Vorkommen in paläozoischen Sedimenten („Grauwackenzone“, „Grazer Paläozoikum“) zeigen Temperaturen um 280-300°C (Grazer Paläozoikum) bzw. 360°C (Meiselding). Die Relevanz der GGIMFis-Thermometrie kann durch unabhängige Daten überprüft werden; so geben Feitzinger et al. (1995) für Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz von Drassnitz Bildungstemperaturen von 210-365°C bei 3-7 Gew.% NaCl Äquivalent an.

Eine Evaluation der Median-Spurenelementkonzentrationen in Pyrit, Pyrrhotin und Chalkopyrit ergibt keine eindeutigen Korrelationen mit den GGIMFis-Temperaturen. Im Temperaturbereich zwischen 270 und 360°C zeigt sich jedoch eine Temperaturabhängigkeit von Sn und Ag im Chalkopyrit: die Medianwerte für Sn/Ag im Chalkopyrit steigen mit der GGIMFis-Temperatur, mit Ausnahme des Vorkommens Meiselding, in dem die sehr hohen Ag-Konzentrationen zum Teil auf Einschlüsse von Ag-reichen Mineralen zurückzuführen sind (Abbildung 20). Weitere Korrelationen ergeben sich in Teilbereichen für In/Ge (bei T >350°C) und Sn/In (bei T <300°C). Werden die Sn/Ag-Verhältnisse derjenigen Vorkommen, von denen keine Sphalerit-Temperatur bekannt ist, auf die postulierte Korrelationslinie projiziert, erhält man folgende Temperaturabschätzungen: Haidbach, Hochfeld, Peitingalm 260-280°C; Bertagänge/Schwaz 320°C; Mitterberg 360°C (Abbildung 20). Hochsalinare Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz der dritten Mineralisationsphase am Mitterberger Hauptgang ergaben Mindesttemperaturen von 240°C (Pohl und Belocky 1999). Für die Vorkommen im Tauernfenster muss die teilweise polymetamorphe Überprägung (Haidbach, Hochfeld) beachtet werden; die Temperaturen während der variszischen Metamorphose lagen teilweise höher, teilweise aber auch unterhalb von denen der nealpidischen Metamorphose (Tauernkristallisation).

Tabelle 30. Bildungstemperaturen von Sphalerit (GGIMFis-Thermometrie, Frenzel et al. 2016) und Metamorphosegrad der untersuchten Sphalerit-führenden Vorkommen

Vorkommen	GGIMFis-Thermometrie (Median)	Deckensystem	Metamorphosegrad (IRIS), E = eoalpin, N = nealpin
Arzberg	292°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Brennermesozoikum	308°C	Ötztal-Bundschuh-Deckensystem	Obere Grünschieferfazies (E)
Brenntal	280°C	Venediger Deckensystem	Obere Grünschieferfazies (N)
Drassnitz	359°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Elisabethbau	263°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Friedrichbau	270°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Guggenbach	281°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Jauken	138°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Diagenese
Koprein	290°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Leogang	351°C	Tirolisch-Norisches Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Meiselding	360°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Obere Grünschieferfazies (E)
Mettitz	173°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Obere Grünschieferfazies (E)
Rabenstein	233°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Silberberg	270°C	Drauzug-Gurktal Deckensystem	Untere Grünschieferfazies (E)
Sprinzgasse	299°C	Modereck-Deckensystem	Obere Grünschieferfazies (N)
Walchen	352°C	Koralpe-Wölz Deckensystem	Untere/Obere Grünschieferfazies (E)

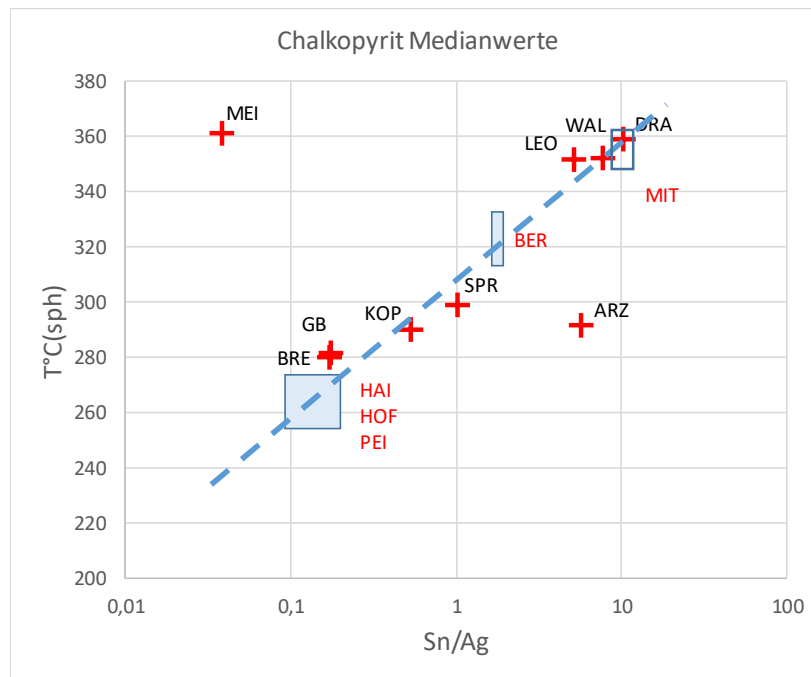


Abbildung 20. Sn/Ag Verhältnisse im Chalkopyrit gegen die GGIMFis-Temperatur an Sphalerit. Blaue Felder markieren die auf die Korrelationsgerade bezogenen Sn/Ag-Verhältnisse der rot angeführten Vorkommen.

Eine Temperaturabhängigkeit des Cd/Zn-Verhältnisses wurde unlängst für hydrothermalen Chalkopyrit postuliert (George et al. 2018, Duran et al. 2019). Im gesamten Datensatz zeigen die Cd/Zn Werte der Vorkommen abgrenzbare lineare Korrelationen, die auch lagerstätten-genetisch ausgewertet werden können (Abbildung 21). Das Cd/Zn Verhältnis in Chalkopyrit steigt mit der Temperatur und korreliert für viele Datensätze mit Cd/Zn in Sphalerit der Vorkommen. Die Daten von George et al. (2018) wurden verwendet, um ein „Cd/Zn-Thermometer“ für Chalkopyrit (CZCCP) zu formulieren, das überraschend mit dem GGIMFis-Thermometer konsistente Temperaturen für einige Vorkommen liefert (Abbildung 22): dies sind Guggenbach, Arzberg, Koprein, Leogang und Walchen, bei denen die Abweichungen im Bereich <math><15^{\circ}</math> liegen. Unterschiede gibt es bei Meiselding, wo CZCCP eine um

Vorhandensein von Fahlerzen (Zn-führend) verschieben. Durch die hier diskutierten Sulfidthermometer kann, vor allem für die stratiformen Erze im Ostalpin, ein plausibler Temperaturbereich von etwa 250 bis über 500°C abgedeckt werden, der die geologische Situation (Metamorphosegrad, Genese) der untersuchten Vorkommen recht treffend widerspiegelt. Leider fehlt Chalkopyrit in den tiefer temperierten Vorkommen.

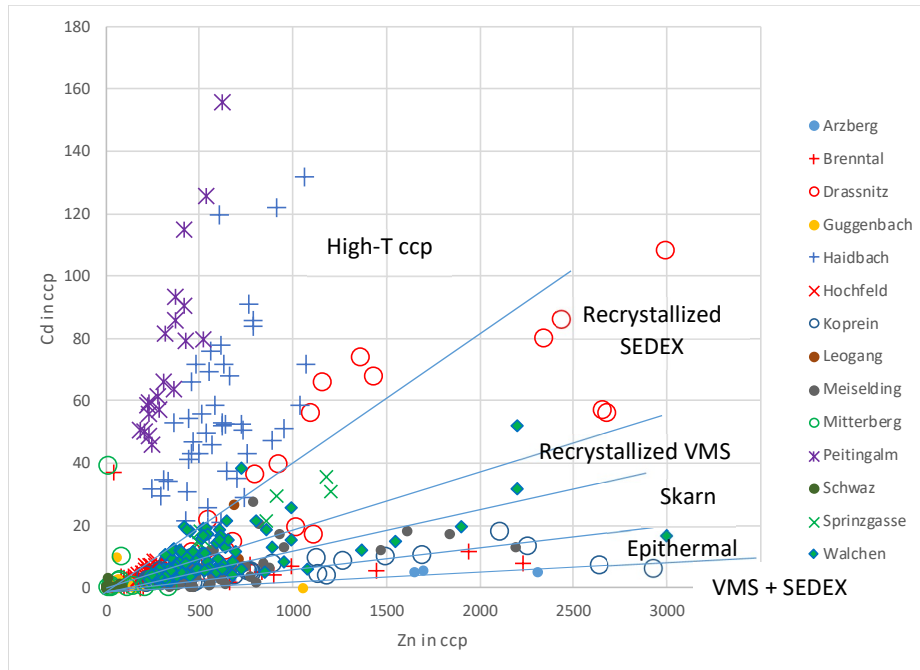


Abbildung 21. Zn-Cd Diagramm für Chalkopyrit mit einer postulierten genetischen Einteilung nach George et al. (2018)

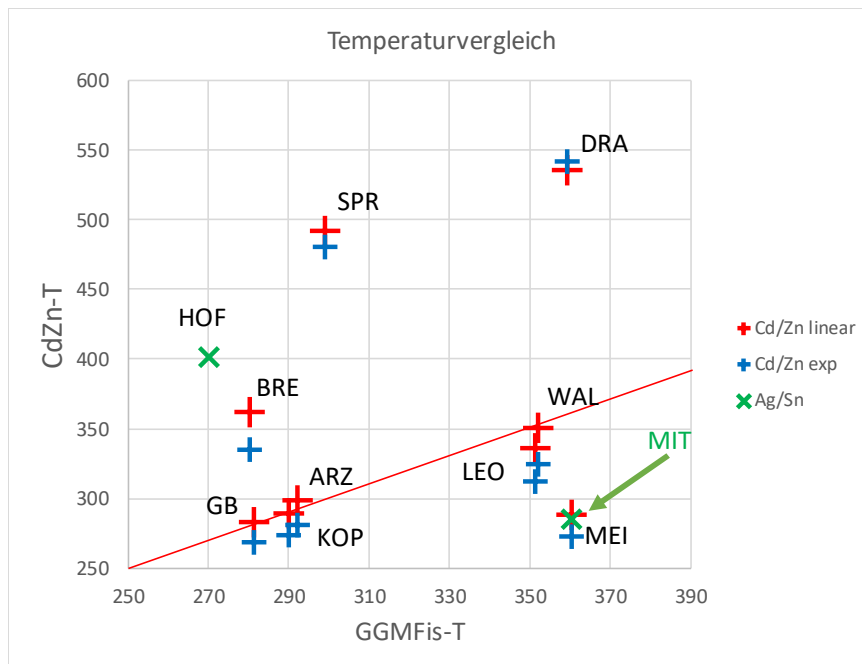


Abbildung 22. Vergleich der GGIMFis-Temperaturen (Sphalerit) mit den CZCCP-Temperaturen (Chalkopyrit) berechnet mit einer linearen ($R^2 = 0.87$) und exponentiellen Funktion ($R^2 = 0.80$) aus den Daten von George et al. (2018). Die grünen Kreuze geben die aus Abbildung 20 approximierten Temperaturen auf der x-Achse gegen die CZCCP-Temperatur für 2 Sphalerit-freie Vorkommen an

7. Petrogenetische und lagerstättengenetische Interpretation

Aus einer Zusammenstellung der umfangreichen Daten aus dem gegenständlichen und dem Vorgängerprojekt (Melcher und Onuk 2018) sowie der Dissertation von Onuk (2018), folgt eine Zusammenfassung der wesentlichen lagerstättengenetisch relevanten Ergebnisse, gegliedert nach tektonischer Position und Lagerstättentypen. Hinweise auf die wirtschaftliche Bedeutung werden im Folgekapitel (8) gegeben.

7.1. Schichtgebundene Lagerstätten in paläozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten

Diese Gruppe ehemals wirtschaftlich wichtiger Vorkommen umfasst jene im Grazer Paläozoikum, Meiselding, Walchen und Leogang. Sie sind an altpaläozoische, schwach bis mittelgradig metamorphe Nebengesteine gebunden und stratiform bzw. strata-bound. Die stratiformen Vorkommen sind an klastische und vulkanische Nebengesteine gebunden, während Leogang in devonischen Karbonaten als „strata-bound“, gebunden an den Spielbergdolomit, angesehen wird.

Grazer Paläozoikum

Im Grazer Paläozoikum, einem Deckenstapel des Drauzug-Gurktal-Deckensystems, wurden 7 Vorkommen untersucht, und von 6 Vorkommen liegen Spurenelementdaten von zumindest 2 Sulfidphasen vor. Obwohl die Erzmineralparagenesen, Nebengesteine, Isotopenzusammensetzungen etc. ähnlich sind, zeigen sich klare Unterschiede in der Zusammensetzung der Sulfidphasen. Die Pyrite belegen drei der Felder im Co-Ni-As-Sb Diagramm (Abbildung 13) und werden teilweise als magmatisch, teilweise als hydrothermal klassifiziert (Abbildung 14). Chalkopyrit wurde nur in 2 Vorkommen analysiert und variiert von Ag- zu Sn-dominiert (Abbildung 18); auch Chalkopyrit zeigt sowohl magmatische als auch hydrothermale Spurenelementmuster. Sphalerit wird durch stark schwankende Fe-Konzentrationen sowie vergleichsweise hohe Mn, Co und Ag-Gehalte charakterisiert. In einigen Vorkommen ist Sphalerit recht Sb oder In-reich. Die seltenen Metalle Ga, Ge und In spielen jedoch nur eine geringe Rolle in den Erzen; wichtiger ist Ag, das in Sphalerit, Chalkopyrit, Galenit und als diskrete Ag-Phasen (z.B. Freibergit) auftritt. Die Goldgehalte sind nur lokal in Pyriten erhöht. Indium ist im Sphalerit und Chalkopyrit schwach angereichert, Ga erreicht in den Sphaleriten teilweise Konzentrationen >10 ppm, und die Ge-Konzentrationen erreichen kaum 1 ppm. Die Co- und Ni-Konzentrationen in Pyrit und Pyrrhotin, aber auch in Sphalerit sind signifikant. Schwefelisotopendaten von Sphalerit zeigen positive Werte, mit lokalen Mittelwerten zwischen $\delta^{34}\text{S}$ von +5 und +11 ‰ (Onuk 2018); Galenit-Pyrrhotin-Pyrit Paragenesen von Arzberg ergaben mit $\delta^{34}\text{S} = +0.3$ bis +5.5 ‰ (Feichter 2005) etwas leichteren Schwefel als im Sphalerit (+6.6 ‰). Die Sphalerit- und Chalkopyrit Sulfidthermometrie ergibt konstante Werte knapp unterhalb von 300°C (Abbildung 22). Diese Temperaturen sind deutlich niedriger als die aufgrund der silikatischen und karbonatischen Begleitparagenese errechneten metamorphen Maximalbedingungen von etwa 500°C bei 5 kb Druck (Feichter 2005, Rantitsch et al. 2005). Aufgrund der Erztexturen und chemischen Zusammensetzung werden die kleinen Vorkommen als teilweise effusive, aber auch „subseafloor“ VHMS/SEDEX-Erze (Abbildung 21) mit deutlicher vulkanogener Beteiligung und wahrscheinlich epithermalen Fluidtemperaturen interpretiert. Das Erzblei ergibt neoproterozoische Modellalter (550-580 Ma; Köppel und Schroll 1983). Die Erze wurden während der kretazischen Metamorphose gemeinsam mit dem Nebengestein überprägt und zeigen Sulfidäquilibrierungstemperaturen bei etwa 300°C.

Meiselding

Das Pb-Zn-Cu(-Ag-Au)-Erz von Meiselding in der Muraudecke des Drauzug-Gurktal-Deckensystems ähnelt in vielen Aspekten den Erzen in der Schönberg Formation des Grazer Paläozoikums: Gefüge, Mineralogie, Alter der Nebengesteine, Metamorphosegrad. Signifikante Unterschiede zum Grazer Paläozoikum bestehen in einer Dominanz von Co über Ni in Sphalerit und Chalkopyrit gegenüber einer Ni-Vormacht in Pyrit und Pyrrhotin, sowie Sb-Vormacht über As in Pyrit und Chalkopyrit (Abbildung 13, Abbildung 16, Abbildung 17). Sphalerit ist auch deutlich Fe-reicher (Md 8.8 %). Die Schwefelisotopenzusammensetzung von Sphalerit liegt näher bei $\delta^{34}\text{S} = 0 \text{ ‰}$ (-2 bis +3; Onuk 2018); Galenit wurde mit $\delta^{34}\text{S} = -2.9 \text{ ‰}$ bestimmt (Schroll und Pak 1983). Bleiisotope in Galenit ergeben ein Modellalter von 625 Ma (Köppel und Schroll 1983). Chalkopyrit ist deutlich Ag- und Sn-reicher als im Grazer Paläozoikum, und die Fe-Sulfide führen mehr Sb. Die Konzentrationsbereiche von In und Ge sind ähnlich, auch in Meiselding sind Sphalerit und Chalkopyrit Träger niedriger In-Konzentrationen von bis zu etwa 30 ppm. Die Ga-Konzentrationen im Sphalerit sind allerdings um einen Faktor 10 geringer als im Grazer Paläozoikum. In den Spurenelementdiagrammen fallen Pyrit und Chalkopyrit klar in die „hydrothermalen“ Felder und folgen einem epithermalen bzw. VMS/SEDEX-Trend (Abbildung 14, Abbildung 19, Abbildung 21). Die mittlere GGIMFis-Temperatur von 360°C wird durch die CZCCP-Temperatur von 290°C nicht bestätigt (Abbildung 22). Grund dafür wird die „anomale“ Chalkopyritzusammensetzung sein, wie sie auch in Abbildung 18 und Abbildung 20 mit extrem hohen Ag/Sn Werten zum Ausdruck kommt. Dies kann durch submikroskopische Entmischungen und Verwachsungen erklärt werden. Insgesamt ist die Vererzung von Meiselding ebenfalls in die VHMS/SEDEX-Gruppe zu stellen, jedoch mit einer schwächeren vulkanogenen Komponente und offensichtlich höheren Fluidtemperaturen.

Walchen

Im Vergleich zu den vorgenannten Distrikten sind die stratiformen „Erzlager“ in der Walchen im Koralpe-Wölz-Deckensystem über weite Strecken durch Fe-Sulfide dominiert, führen aber eine ähnliche Erzmineralparagenese und Spurenelementgeochemie. Die Lager treten in einem noch nicht ganz zufriedenstellend geklärten phyllonitischen Grenzbereich zwischen höher metamorphen Glimmerschiefern im Liegenden und Quarzphylliten, Grünschiefern im Hangenden auf. Der umfangreiche Datensatz belegt Sphalerit als Fe-reich (6.4-9.3 % Fe) und angereichert an In (Md 98 ppm) gegenüber Chalkopyrit, der jedoch ebenfalls ein signifikanter In-Träger (Md 47 ppm) neben Sn und Ag ist. Im Vergleich zu Meiselding und dem Grazer Paläozoikum sind die Sn-Konzentrationen wesentlich höher (Entmischungen von Stannin) (Abbildung 18). Pyrit ist vom Co-As-Typ (Abbildung 13), und auch Pyrrhotin ist Co-dominiert (Abbildung 16). Die Ge- und Ga-Konzentrationen in allen Sulfiden sind gering und damit denen von Meiselding ähnlich. Diskriminationsdiagramme zeigen für Pyrit sowohl magmatische als auch hydrothermale Affinität (Abbildung 14), während Chalkopyrit klar ins hydrothermale Feld fällt (Abbildung 19) und ähnlich wie Meiselding dem VHMS-SEDEX-Typ zugerechnet werden kann (Abbildung 21). Die GGIMFis und CZCCP-Temperaturen liegen bei 350°C. Derzeit sind keine Schwefelisotopendaten verfügbar; Pb-Isotopenwerte von Köppel und Schroll (1983) zeigen ein altes (ca. 600 Ma) Krustenblei im Galenit.

Leogang

Verschiedene Paragenesen mineralogisch komplexer Sulfiderze sind an paläozoische Dolomitgesteine der Wildseeloder-Einheit im Tirolisch-Norischen Deckensystem gebunden. Die polymetallische Metallassoziation mit Cu, Zn, Ni, Co, Ag, Hg, Ge, Sn, V ist ungewöhnlich und erinnert an den „Tsumeb-Kipushi-Typ“. Dieser seltene Lagerstättentyp tritt in neoproterozoischen Karbonatplattformsequenzen im südlichen und zentralen Afrika auf (Tsumeb, Kipushi, Kabwe) und zeigt hochtemperierte hydrothermale

Verdrängungsparagenesen, Füllung von Karsthohlräumen und fallweise auch stratiforme Erze (Melcher 2003). Die untersuchten Pyrrhotin-reichen und Zn-führenden Erze aus Schwarzleo führen Fe-reichen Sphalerit (Md 8 %) mit teilweise hohen In-Konzentrationen (Md 246 ppm), damit nicht unähnlich dem Sphalerit der Walchen, und derjenige mit den höchsten In-Konzentrationen aller untersuchten Vorkommen im Ostalpenraum. Chalkopyrit ist hingegen nur schwach In-führend (Md 4 ppm), dafür aber Sn- und Hg-reich. Die geringen Ag-Gehalte liegen mit 15 ppm im Bereich der Sphalerite. Alle analysierten Phasen sind arm an Ge (Md in cp nur 0.9 ppm) und Ga (Md in sph nur 1 ppm); die Renierit-führenden Proben entstammen einer anderen, Ge-reichen Paragenese (Paar und Chen 1985). Bis auf Chalkopyrit sind die Co/Ni-Verhältnisse in den Sulfiden >1 . Die Fe-Sulfide sind extrem As-arm, dadurch haben sie niedrige As/Sb- (Co-Sb-Typ; Abbildung 13) und hohe Se/As- Verhältnisse und fallen überraschend ins „magmatische“ Feld (Abbildung 14). Chalkopyrit ist ebenso überraschend der As-Träger im untersuchten Erz und dadurch vom Ni-As-Typ (Abbildung 17), und in den Sn/Ag und In/Ge-Werten verwandt mit Mitterberg und Arzberg (Abbildung 18). Der für Chalkopyrite hohe Ni-Gehalt wird nur noch von Chalkopyrit am Haidbach und Sprinzgasse übertroffen (Tabelle 3) und zeigt daher ebenfalls eine magmatische Affinität (Abbildung 19). Höhere Cd/Zn-Verhältnisse im Vergleich zu den meisten stratiformen Erzen zeigen eine Affinität zu epithermalen und Skarnerzen (Abbildung 21). Sulfidthermometrie ergibt hohe Temperaturen für Sphalerit (350°C) und etwas niedrigere, bei schlechter Datenlage, für Chalkopyrit (Abbildung 22). Die vorliegenden Daten belegen eine hochhydrothermale Vererzung; der „magmatische“ Charakter wird durch hohes Ni im Chalkopyrit und niedriges As im Pyrit hervorgerufen. Schwefelisotopendaten liegen nicht vor. Die Bleiisotopenwerte liegen mit 369 Ma (O-Devon) im Zeitbereich der Ablagerung der Karbonatgesteine (Weber et al. 1997).

7.2. Gangerzvorkommen in paläozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten

Diese Gruppe umfasst ehemals wirtschaftlich wichtige Vorkommen in der Grauwackenzone, den Gurktaler Alpen, den Karawanken und der Kreuzeckgruppe.

Mitterberg/Mühlbach

Der Mitterberger Hauptgang mit seiner Chalkopyrit Vormacht durchschlägt altpaläozoische bis permische Einheiten des Tirolisch-Norischen Deckensystems. Die im hangenden Gangabschnitt auftretende Pyrit-Chalkopyrit-Gold-Uranvererzung wurde auf ein Alter von 90 Ma datiert (Petrascheck 1978). Pyrit aus dieser Paragenese ist extrem As-reich und Ni-dominiert (Abbildung 13) und fällt ins hydrothermale Feld (Abbildung 14). Chalkopyrit ist spurenelementarm, aber ebenfalls Ni-dominiert und As-arm (Abbildung 17); er plottet ins Se-Eck von Abbildung 19 und kann daher keinem Lagerstättentyp zugeordnet werden. Die Hochtechnologiemetalle Ga, Ge und In sind nur in geringen Konzentrationen in Pyrit und Chalkopyrit (Md Ge 1.6 ppm, In 1.5 ppm) vertreten. Eine Temperaturabschätzung nach dem Cd/Zn Verhältnis im Chalkopyrit (Abbildung 21) ergibt etwa 280°C. Diese Temperatur stimmt recht gut mit Flüssigkeitseinschlussuntersuchungen von Pohl und Belocky (1999) überein, die eine Halitaauflösungstemperatur bei 240°C bei einem Fluiddruck von 2 kb angeben. Extrapolation der Sn/Ag-Verhältnisse im Chalkopyrit würde eher auf eine höhere Temperatur um 350°C hinweisen (Abbildung 20, Abbildung 22). Pohl und Belocky (1999) interpretieren den Mitterberger Hauptgang, gemeinsam mit Siderit (z.B. Steirischer Erzberg, Schendleck), Talk (Rabenwald) und Barytvorkommen in ostalpinen Deckeneinheiten als Teil der „synorogenen ostalpinen Fluidprovinz“.

Bertagänge/Schwader Eisenstein

In Randzonen des teilweise phyllonitisierten Schwazer Augengneises in der Innsbrucker Quarzphyllitdecke sind zum Teil subparallele Siderit-Erzgänge entwickelt, begleitet von Pyrit, Chalkopyrit, Fahlerz, Arsenopyrit, z.T. auch Galenit, Sphalerit, Hämatit, Baryt und häufig Ni-Co-Mineralen. Die diskordanten bis 2 m mächtigen Gänge werden als syntektonisch zu den Deckentransporten bezeichnet (IRIS). Eine Bleisotopenanalyse an Fahlerz ergab ein junges Modellalter (78 Ma; Weber et al. 1997). Da nur Chalkopyrit aus einer historischen Aufsammlung untersucht werden konnte, ist die Datenlage nicht ausreichend für eine genetische Beurteilung. Die Spurenelementgehalte im Chalkopyrit sind bis auf Ag und Sn niedrig, jedoch mit deutlichen As, Sb und Hg Werten (Tabelle 18, Abbildung 17). Im Se-Cd-Ni Diagramm liegt der Medianwert auf der Grenzlinie zwischen magmatisch und hydrothermal (Abbildung 19). Eine Temperaturabschätzung mit Cd/Zn ist aufgrund der niedrigen Zn- und Cd-Konzentrationen nicht möglich; die Sn/Ag-Approximation an das GGIMFis-Thermometer ergibt jedoch einen realistisch erscheinenden Wert von etwa 320°C (Abbildung 20).

Metnitz-Vellach

Das Gangerzvorkommen im Blei-Zink-Gangerzbezirk Muraudecke ist an einen tektonischen Kontakt zwischen Phylliten und Karbonaten gebunden. Erztexturen belegen eine postorogene Mineralisation, die auch durch eine niedrige GGIMFis-Temperatur von 173°C belegt ist. Sphalerit ist recht Fe-reich (5.9 %), und führt signifikant Cu, Ga, Ge und Ag. Der Medianwert von 149 ppm Ge ist der höchste außerhalb der an mesozoische Karbonate gebundenen Vorkommen vom Bleiberg-Typ (Onuk 2018). Chalkopyrit ist Co-dominiert, Pyrit hingegen Ni-dominiert bei mäßig hohen Ni-Konzentrationen (Md 419 ppm Ni, 179 ppm Co; Ni-Sb Typ nach Abbildung 13). Die Armut an As ist auf die recht niedrigen Fluidtemperaturen zurückzuführen; der Medianwert von Pyrit liegt, wahrscheinlich aufgrund analytischer Probleme, an der Grenze vom magmatischen zum hydrothermalen Feld (Abbildung 14). Schwefelisotopendaten von Sphalerit mit $\delta^{34}\text{S} = -0.7 \text{ ‰}$ (-3 bis +3; Onuk 2018; -3 ‰, Schroll und Pak 1983) belegen thermische Sulfatreduktion als wahrscheinliche Schwefelquelle; $\delta^{34}\text{S}$ im Baryt wurde mit +33 ‰ bestimmt (Schroll und Pak 1983). Bleisotopendaten an Galenit ergeben ein Modellalter von 105 Ma (Köppel und Schroll 1983); dies ist nicht konsistent mit einer post-kretazischen Bildung.

Koprein

Das isolierte Zn-Pb Gangvorkommen im Eisenkappeler Diabaszug der Karawanken weist mit $\delta^{34}\text{S} = +14 \text{ ‰}$ (Onuk 2018) bzw. +10 bis +12.9 ‰ (Cerny et al. 1982) im Sphalerit ungewöhnlich schweren Schwefel auf, der aus evaporitischen Sulfaten abgeleitet werden könnte. Blei-Modellalter von 440 Ma (Köppel und Schroll 1983) entsprechen wahrscheinlich dem Alter des Nebengesteins. Sphalerit als Haupterzmineral ist Fe-arm (Md 3.4 %) und Co-reich; er ist außerdem ungewöhnlich an Ag (Md 28 ppm), Sn (Md 36 ppm) und In (Md 17 ppm) angereichert, aber Ge-frei. Chalkopyrit ist ebenfalls Co-dominiert (Abbildung 17) und führt Ag und Sn in ähnlichen Konzentrationen wie Sphalerit, kein In, dafür aber etwas Ge (Md 1.7 ppm; Tabelle 21). Pyrit ist hingegen Ni-dominiert, bei niedrigem Konzentrationsniveau, und recht As-arm, mit As = Sb (Abbildung 13). Der Medianwert der Kopreiner Pyrite fällt ins hydrothermale Feld (Abbildung 14). Auch die Spurenelementdiagramme von Chalkopyrit zeigen eine hydrothermale, epithermale Signatur (Abbildung 19, Abbildung 21). Sulfidthermometrie liefert für Sphalerit und Chalkopyrit einen gleichen Wert von 290°C. Aufgrund der Erztexturen wird diese Temperatur als Bildungstemperatur der Gänge interpretiert.

Drassnitz

Die edelmetallführenden Gangerze in der südlichen Kreuzeckgruppe sind regional und teilweise auch lokal mit oligozänen magmatischen Gesteinen der periadriatischen

Intrusivprovinz assoziiert und daher wahrscheinlich vor 30-40 Ma gebildet worden (Feitzinger et al. 1995). Eine Ar-Ar-Datierung an Glimmern aus der Alterationszone des Sb-Vorkommens Gurskerkammer wenige Kilometer westlich von Drassnitz ergab kein gut definiertes Alter (Mali 1996); dies wurde durch die thermische Überprägung während der Intrusion der periadriatischen Gesteine erklärt. Schwefelisotopendaten liegen bei $\delta^{34}\text{S} = +4 \text{ ‰}$ (Weber et al. 1997), und Bleiisotopenanalysen an Galenit ergeben ein Pb-Modellalter von 205 Ma (Köppel und Schroll 1983).

Die Erzmineralparagenese zeigt mit zahlreichen Entmischungstexturen hochtemperierte Bedingungen an. Sphalerit ist sehr Fe- (Md 11.5 %) und Spurenelement-reich (0.5 % Mn, 0.5 % Cu, 0.36 % Cd, sowie 135 ppm Sn, 55 ppm In, 15 ppm Se, 19 ppm Ga und 3 ppm Hg). Chalkopyrit zeigt die höchsten Sn-Konzentrationen aller untersuchten Erze (Md 0.8 %), hohes Ag (673 ppm) und etwas geringere In-Werte als Sphalerit; im Drassnitzer Erz sind damit Chalkopyrit und Sphalerit wichtige Träger für In. Chalkopyrit ist der Hauptträger der (geringen) Ge-Konzentrationen von meist <1 ppm. Die hohen Cd-Konzentrationen im Vergleich zu Se und Ni weisen den Chalkopyrit als hydrothermal aus (Abbildung 19). Pyrrhotin bildet die Hauptphase der meisten untersuchten Proben; er ist arm an Ni und Co und allen anderen Spurenelementen; das Co/Ni-Verhältnis von 16 zeigt jedoch eine Co-Dominanz. Pyrit hingegen baut Co und Ni in ähnlichen Konzentrationen im Bereich von 10er bis 100er ppm ein; er ist As-arm und plottet knapp ins Co-Sb-Feld (Abbildung 13) sowie in den Bereich der Grenze von hydrothermal zu magmatisch (Abbildung 14). Die Bildungstemperatur der Gänge wurde durch Flüssigkeitseinschlussuntersuchungen an Quarz mit 210-365°C bei 3-7 Gew.% NaCl Äquivalent angegeben (Feitzinger et al. 1995); das GGIMFis-Thermometer ergibt 360°C, das CZCCP-Thermometer hingegen 530°C (Abbildung 22). Die hohen Cd/Zn-Verhältnisse liegen zum Teil im Feld der Hochtemperatur-Chalkopyrite (Abbildung 21).

Ein genetischer Zusammenhang zwischen den Edelmetall-reichen Buntmetallgangerzen des Vorkommens Drassnitz als Vertreter der *Silbererzbezirks Kreuzeck-Gailtaler Alpen-Decke Michelbach-Strieden-Komplex (Dechant)* mit den gangförmigen Vorkommen des *Antimon-(Arsen)erzbezirks Kreuzeck-Gailtaler Alpen-Decke Michelbach-Strieden-Komplex (Rabant)*, sowie den stratiformen Lagerstätten des *Kieserzbezirks Kreuzeck-Gailtaler Alpen-Decke Michelbach-Strieden-Komplex (Politzberg)* ist unklar. Basierend auf Feldebefunden und Blei-Modellaltern von etwa 580 Ma wurden die Cu, Pb, Zn, As-führenden Kieserze als syngenetische, altpaläozoische Erze interpretiert; der angeblich hohe Indiumgehalt in Sphaleritkonzentraten (Weber et al. 1997) stellt jedoch einen Bezug zu den Gangerzen der Drassnitz her. Die Antimonvorkommen sind mit As, Hg, W sowie untergeordnet mit Buntmetallen assoziiert (Mali 1996); Flüssigkeitseinschlüsse sind meist hochsalinar (bis 25 Gew.% NaCl Äquiv.) und homogenisieren zwischen 150 und 200°C (Mali 1996). Damit ist ein unmittelbarer Zusammenhang mit den gering salinaren, aber höher temperierten Fluiden der Drassnitz schwer herstellbar. Ein Zusammenhang mit einer nicht sehr tief liegenden oligozänen Intrusion ist für beide Gangerzbezirke zwar vorstellbar (Drassnitz: proximal hoch-temperiert; Rabant: distal, niedrig-temperiert), aufgrund der berichteten Unterschiede jedoch nicht einfach beweisbar.

7.3. Schichtgebundene Lagerstätten in mesozoischen Gesteinen der ostalpinen Deckeneinheiten

Diese Gruppe umfasst die karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten vom Bleiberg-Typ sowie deren metamorphe Äquivalente.

Brennermesozoikum

Die an der Basis des Brennermesozoikums in Dolomitgesteinen des Anis lokal auftretenden stratiformen Pyrit-Pb-Zn(-Mo) Erze führen mäßig Fe-reichen Sphalerit (Md 3.5 %), Galenit und Pyrit. Pyrit ist arm an Co und Ni (Co/Ni = 0.4), enthält jedoch höhere Konzentrationen dieser Metalle als die nicht metamorphen Vorkommen im Drauzug. Er ist zudem As-reich (in einigen Pyriten bis >1 %) und enthält in einigen Analysen auch erhöhte Tl-Konzentrationen (bis 100 ppm), analog zu Vorkommen im Drauzug. Pyrit ist vom Ni-As-Typ (Abbildung 13) und plottet ins hydrothermale Feld (Abbildung 14). Teilweise erhöhte Mo-Konzentrationen bis zu 30 ppm und fallweise auftretende Molybdänit-Einschlüsse in Pyrit (Melcher 1990) erklären die hohen Mo-Konzentrationen in den oxidierten limonitischen Erzen (bis 860 ppm). Schwefelisotopenanalysen an Pyrit von $\delta^{34}\text{S} = -34.6 \text{ ‰}$ (Weber et al. 1997) und Gesamtsulfidproben (-20.6 bis -29.8 ‰, Melcher unpubl. Daten) belegen bakteriogene Sulfatreduktion als ursprüngliche Schwefelquelle. Sphalerit ist spurenelementarm, bis auf Mn (Md 1087 ppm) und Cd; Ga (Md 2.4 ppm), Ge (<0.1 ppm), In (<0.1 ppm) und Ag (0.3 ppm) spielen keine Rolle. Trotzdem ergab die Anwendung des GGIMFis-Thermometers mit 308°C (Onuk 2018) realistische Temperaturen für das nördliche Brennermesozoikum, das eine grünschieferfazielle eoalpidische Überprägung erfahren hat.

Jauken und Pirkach

Die stratiform in der Cardita Formation des westlichen Drauzugs auftretenden Pyrit-reichen Erze von der Jauken-Nordseite und dem Pirkner Graben sind texturell ähnliche, feinkörnige Erze, in denen Sphalerit und Galenit nur untergeordnet als feinkörnige Zwickelfüllungen auftreten und somit nicht mittels LA-ICP-MS untersucht werden konnten. Die Pyrite sind spurenelementarm bis auf As, Tl und fallweise Hg. Co und Ni liegen unterhalb von 1 ppm, die Co/Ni Verhältnisse liegen deutlich auf der Ni-Seite (Abbildung 13); damit plotten die Pyrite ins niedrig temperierte hydrothermale Feld (Abbildung 14). Die Spurenelementsignatur mit niedrigen Co, Ni, aber erhöhten As, Tl, Hg-Konzentrationen scheint demnach typisch für unter niedrigen Temperaturen gebildete karbonatgebundene Pb-Zn-Erze vom „Bleiberg-Typ“ zu sein. Eine Temperaturabschätzung an Sphaleriten aus dem Revier Jauken Süd ergab 138°C; diese Temperatur ist konsistent mit dem Temperaturmodell für den Drauzug (Rantitsch 1995, 2003).

Weitere Mineralisationen vom Bleiberg-Typ

Die Zusammensetzung von Sphaleriten vom Bleiberg-Typ wurde im Vorgängerprojekt an 8 Vorkommen im Drauzug, den Nördlichen Kalkalpen und den Südalpen bestimmt (Melcher und Onuk 2018). Die Proben stammen aus den stratigraphischen Niveaus des Oberen Ladin und Karn. In keiner der untersuchten Proben konnten Fe-Sulfide in genügender Anzahl und Größe für eine LA-ICP-MS Untersuchung identifiziert werden. Aufgrund der an den Erzen von Jauken Nord und Pirkach durchgeführten Analysen wird auch in den übrigen Vorkommen eine As-Tl-(Hg) Signatur in den Fe-Sulfiden erwartet; Chalkopyrit fehlt in den Erzen weitgehend.

In karbonatgebundenen Pb-Zn-Erzen ist Sphalerit der „Sammler“ fast aller Spurenelemente. In Tabelle 31 werden die Medianwerte der untersuchten Erze aufgelistet. Im Vergleich zu Sphaleriten in höher temperierten Vorkommen zeichnen sich die Bleiberg-Typ Sphalerite durch niedrige Fe, Co, Ni, In, Sn, aber hohe Cd, Ge, As und Tl-Konzentrationen aus (Onuk 2018, Melcher und Onuk 2018, 2019). Germanium und Cd wurden in der Vergangenheit aus den Erzen teilweise gewonnen. Silber ist nur in den Vorkommen Lafatsch („Silberner Hansl“) und Mezica in signifikanten Konzentrationen vorhanden.

Die Schwefelisotopenzusammensetzung der Vorkommen streut über weite Bereiche und ist häufig bimodal, mit einem Maximum bei stark negativen Werten ($\delta^{34}\text{S} \leq -20 \text{ ‰}$) die durch bakteriogene Sulfatreduktion erklärt werden, und einem Maximum zwischen $\delta^{34}\text{S} = -10$ und 0

% das durch thermische Sulfatreduktion aus einer zweiten Quelle erklärt wird (Henjes-Kunst et al. 2018). Rb-Sr Isotopenanalysen der Sphalerite aus Bleiberg-Kreuth ergaben Isochronenalter von 200 Ma (Wende O-Trias/U-Jura) und möglicherweise lokal ein zweites Datum bei etwa 220 Ma (Karn; Melcher et al. 2010). $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -Modellalter an Galenit zeigen permische und karbone Modellalter, während die $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Modellalter mit 100-0 Ma relativ jung sind (Köppel und Schroll 1983; Weber et al. 1997); als Quelle wird „Kristallin“ vermutet.

Die Anwendung des GGIMFis-Thermometers zeigt Temperaturen zwischen 60 und 138°C (Tabelle 31), konsistent mit Temperaturmodellen für den Drauzug (Rantitsch 1995, 2003). An der Trias/Jura-Grenze können für das Niveau der Cardita Formation aufgrund der sedimentären Überlagerung maximale Temperaturen von etwa 80°C geherrscht haben. Während der spätkretazischen Phase können bei maximaler Versenkungstiefe (2-3 km) Temperaturen von 120-160°C erwartet werden.

Tabelle 31. Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen in Sphaleriten aus Pb-Zn Vorkommen in mesozoischen Karbonaten; DG-DS, Drauzug-Gurktal Deckensystem; TN-DS, Tirolisch-Norisches Deckensystem; SA, Südalpin

	Bleiberg	Radnig	Jauken Süd	Fladung	Mezica	Lafatsch	Salafossa	Raibl
	DG-DS	DG-DS	DG-DS	DG-DS	DG-DS	TN-DS	SA	SA
Anzahl	795	318	93	282	47	439	20	224
V 51	0.009	0.005	0.017	0.013	0.017	0.008	0.049	0.013
Cr 52	0.63	0.54	0.65	0.63	0.58	0.65	0.61	0.35
Mn 55	14.84	24.32	39.30	16.90	3.48	0.87	2.88	24.62
Fe 57	2551	4229	4508	5196	107	520	62	1739
Co 59	0.075	0.082	0.171	0.105	0.040	0.035	0.071	0.052
Ni 60	0.059	0.037	0.165	0.074	0.113	0.037	0.180	0.093
Cu 63	54	41	555	93	363	133	479	1.97
Ga 71	1.0	1.9	1.6	10.3	5.0	1.2	5.4	0.647
Ge 74	229	325	389	846	21	42	6	460
As 75	172	56	38	310	74	273	12	2188
Se 82	12	9	6	11	12	11	12	6
Mo 95	0.006	0.001	0.007	0.004	0.014	0.001	0.142	0.005
Ag 107	0.74	0.44	0.34	0.47	26.40	43.40	7.52	0.29
Cd 111	1379	1383	1249	5515	3641	1911	3445	853
In 115	0.011	0.006	0.068	0.051	0.017	0.023	0.013	0.000
Sn 118	0.051	0.059	0.480	0.058	0.033	0.082	0.040	0.068
Sb 121	0.229	0.187	0.125	0.522	2.080	1.030	0.432	0.739
Tl 205	51.8	16.4	23.1	137.1	7.9	15.6	6.1	322.0
Pb 208	724	243	246	594	669	330	116	4880
Bi 209	0.003	0.003	0.123	0.004	0.004	0.005	0.004	0.002
$\delta^{34}\text{S}$ ‰	bimodal -10; -27	-21 (-16; -28)	+3 (-2; +6)	bimodal -17; -22		-21 (-10; -35)		-23.80
GGIMFis-T°C	116	115	138	94	63	81	56	106

7.4. Schichtgebundene Lagerstätten in subpenninischen Deckeneinheiten

In den subpenninischen Einheiten des Tauernfensters treten verschiedene Typen von Erzvorkommen auf: stratiforme, an Metavulkanite und Metasedimente gebundene magmatische und hydrothermale Vorkommen, und Gangerzvorkommen.

Haidbach

Das Cu-Ni-Co-(Au-PGE) Vorkommen am Haidbach ist das einzige hier untersuchte klar primär orthomagmatische Erzvorkommen, und daher ein Testkandidat für die Anwendung entsprechender Diskriminationsdiagramme. Die stark deformierten, ursprünglich wahrscheinlich an einen altpaläozoischen Pyroxenit der in ihren liegenden Bereichen ophiolithischen Habachserie gebundenen massiven Sulfiderze wurden jedoch polymetamorph (variszisch, alpidisch) überprägt. Teilweise erhaltene Hochtemperaturminerale und Texturen

wurden dabei stark dezimiert. Die Erze setzen sich aus sehr Ni-reichem Pyrrhotin, Pentlandit (z.T. Co- und Ag-reich), sehr Co- und As-reichem Pyrit (Abbildung 13) und Ni-As dominiertem Chalkopyrit (Abbildung 17) zusammen; dazu treten Nebengemengteile wie Ni-Co-Sulfarsenide und Arsenide, Sphalerit (6.7 % Fe), und zahlreiche Edelmetall-führende Phasen. Die Pyrite liegen klar im magmatischen Feld (hohe Co/Sb Verhältnisse; Abbildung 14). Chalkopyrit zeigt gemischt hydrothermale und magmatische Signaturen – der Medianwert liegt im hydrothermalen Feld des Se-Cd-Ni Diagramms (Abbildung 19). Chalkopyrit ist mäßig an Ag-angereichert (Md 33 ppm) und daher ein wichtiger Ag-Träger neben einer Reihe von diskreten Ag-Mineralen (Hessit); die Sn und In-Konzentrationen sind gering (<10 ppm). Die hohen Cd/Zn-Verhältnisse im Chalkopyrit würden bei Nutzung des CZCCP-Thermometers auf Temperaturen von 1100°C hindeuten, und die Analysen liegen im Hochtemperatur-Chalkopyritfeld (Abbildung 21). Die Entmischung von Monosulfide und Intermediate Solid Solution (MSS+ISS) aus einer Silikatschmelze findet bei Temperaturen <1100°C statt. Da unwahrscheinlich ist, dass die Paragenese diese Temperatur quasi „eingefroren“ hat, kann die Seltenheit von Sphalerit als ein Grund für das hohe Cd/Zn-Verhältnis im häufigen Chalkopyrit angenommen werden. Hohe Cd-Konzentrationen (0.5-2.4 %) wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (EDX) im Sphalerit gemessen; dies deutet auf generell hohe Cd-Konzentration in der Sulfidschmelze. Bei Abkühlung und Kristallisation von Sphalerit und Chalkopyrit konnte letzterer den „Überschuss“ an Cd aufnehmen. In den Erzen vom Haidbach sind die Hochtechnologiemetalle nicht angereichert; hier führt Pyrrhotin sogar die maximalen Ge-Konzentrationen, die jedoch unter 1 ppm liegen. Alle Sulfide sind Se-reich ($p_o > c_p > p_y$).

Hochfeld

Von der Hochfeldmineralisation, ebenfalls ein stratiformes Erzvorkommen in der Habachserie, wurde nur eine Probe untersucht. Im Vergleich zum Haidbach ist der Pyrit wesentlich Co- und As-ärmer, aber trotzdem vom Co-As-Typ (Abbildung 13), und fällt aufgrund hoher Co/Se-Werte ins magmatische Feld (Abbildung 14). Hochfelder Pyrit ist sehr Mo-reich (Md 70 ppm) und führt auch einige 100 ppm Cu (Tabelle 11). Chalkopyrit führt Ag (70 ppm), aber wenig Sn und In, sowie sehr geringe Konzentrationen von Ga und Ge. Ähnlich wie am Haidbach sind die Se-Konzentrationen in den Sulfiden hoch. Daher kann er im Se-Cd-Ni Diagramm keinem Feld eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 19). Im Cd/Zn-Diagramm liegt der Chalkopyrit im Feld „rekristallisierte VMS/SEDEX-Lagerstätten“ und würde eine CZCCP-Temperatur von 400°C ergeben (Abbildung 22). Das Sn/Ag-Verhältnis im Chalkopyrit ist anderen Vorkommen im Tauernfenster ähnlich (Abbildung 18) und würde bei Nutzung des GGIMFis-Thermometers zur Kalibration lediglich etwa 270-280°C ergeben (Abbildung 20).

Brenntal

Im Brenntalrevier, ebenfalls an Metavulkaniten der Habachserie gebunden, können stratiforme und diskordante Cu-Erze unterschieden werden (Kling et al. 1997). Die sehr pyritreichen Haldenproben zeigen häufig idiomorphen Pyrit und wenig Chalkopyrit, so dass der zweite, jüngere Erztyp wohl bevorzugt beprobt wurde. Doch auch diese Erze sind Se-reich, ähnlich zu Haidbach und Hochfeld. Pyrit ist Co-As dominiert bei niedrigen Absolutkonzentrationen (Abbildung 13), führt aber teilweise hohe Mo-Konzentrationen und Ge (Md 2.7 ppm). Aufgrund der hohen Se/As-Verhältnisse zeigt er eine magmatische Affinität (Abbildung 14, Abbildung 15). Chalkopyrit ist Ag-führend (Md 48 ppm) und arm an Sn, Ga, Ge; In-Konzentrationen sind mit 8 ppm zumindest erhöht. Bedingt durch die hohen Se-Konzentrationen kann im Se-Cd-Ni Diagramm keine eindeutige genetische Aussage getroffen werden (Abbildung 19), die Einzelanalysen liegen zum Teil jedoch im hydrothermalen Feld. Das Cd/Zn-Verhältnis ist niedrig und weist auf VHMS und SEDEX-Affinität hin (Abbildung 21). Aus den Daten lässt sich eine CZCCP-Temperatur von etwa 350°C errechnen, die etwa 70° über der

an Sphalerit bestimmten GGIMFis-Temperatur liegt (Abbildung 22). Die Zusammensetzung der mengenmäßig untergeordneten Sphalerite ist mit nur 0.9 % Fe, aber hohem Cd (Md 3920 ppm) und Hg-Konzentrationen (Md 1233 ppm) sowie deutlich erhöhtem In (Md 43 ppm) ungewöhnlich.

Sprinzgasse

Es ist nur wenig Information über die Geologie, Mineralogie und Petrologie des ehemaligen Bergbaus Sprinzgasse im obersten Murtal verfügbar. Das als stratiform beschriebene sulfidische Erz mit Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit und Gold als Nebengemengteil ist an paläozoische Metasedimente und Vulkanite der Murtörl-Serie gebunden, die der Habachserie entsprechen könnten; in der geologischen Karte (Blatt 156 Muhr, GBA) sind allerdings auch Linsen des permisch-untertriadischen Lantschfeld-Quarzits vermerkt. Die untersuchten Anschliffe sind Pyrit- und Sphalerit-reich. Pyrit zeigt eine für die stratiformen Erze im Tauernfenster untypische Ni-Vormacht und ist extrem As-reich (Md 0.3 %) sowie auch Hg- und Sb-führend (Abbildung 13); niedrige Co-Ni- und hohe As-Konzentrationen ähneln damit den Gangerzen vom Radhausberg, die ins hydrothermale Feld fallen (Abbildung 14, Abbildung 15). Chalkopyrit ist ebenfalls ungewöhnlich As- (Md 322 ppm), zudem Ag- und Sn-reich und führt die höchsten gemessenen Ga-Konzentrationen aller untersuchten Chalkopyrite mit einem Median von 57 ppm. Indium- und Ge-Konzentrationen sind gering. Durch die hohen detektierten Ni-Konzentrationen fallen die Analysen im Diagramm Se-Cd-Ni in die Ni-Ecke und liegen somit zum Teil im hydrothermalen Feld, zum Teil jedoch auch an der Grenze zum magmatischen Feld (Abbildung 19). Die Cd/Zn-Verhältnisse im Chalkopyrit liegen bei etwa 0.03 und damit im Feld der „rekristallisierten SEDEX-Lagerstätten“ (Abbildung 21). Sphalerit ist Fe- (Md 7.3 %) und Mn-reich (1243 ppm), In- und Ge-arm, und enthält ähnlich wie der Chalkopyrit hohe Ga-Konzentrationen (Md 72 ppm). Alle analysierten Sulfide zeigen erhöhte Hg- und Se-Konzentrationen. Das GGIMFis-Thermometer ergibt etwa 300°C, das CZCCP-Thermometer jedoch etwa 500°C, was dem neopalpidischen Metamorphosegrad in diesem Bereich des Tauernfensters entspricht (Abbildung 22).

7.5. Ganglagerstätten in subpenninischen Deckeneinheiten

Radhausberg

Die goldführenden Sulfid-, Quarz- und Karbonatgänge im Bereich Rauris-Gastein wurden vor etwa 20 Ma (Minimalalter) während einer ESE-WNW gerichteten Extension entlang einer Seitenverschiebung im Tauernfenster gebildet (Handler und Neubauer 2001). Sie durchschlagen karbone Granitoide (heute Zentralgneis) und reichen bis in die mesozoischen Deckgesteine. Flüssigkeiteinschlüsse belegen Bildungstemperaturen von 300-350°C bei 0.7-1 kb (Pohl und Belocky 1999). Die aus dem Revier Radhausberg untersuchten Pyrite sind arm an Co, Ni, Se und anderen Spurenelementen, aber ausgesprochen reich an As (Abbildung 13) und zeigen damit hochthermale hydrothermale Lösungen an (Abbildung 14, Abbildung 15). Konzentrationen von Ag, Au und Hg im sub-ppm bis wenige ppm-Bereich können zum großen Teil auf mikroskopische Einschlüsse von Gold-Silber-Legierungen zurückgeführt werden. Der Anteil an refraktärem Gold liegt sicher deutlich unterhalb von 1 ppm. Schwefelisotopenuntersuchungen an verschiedenen Sulfiden zeigen einen Wertebereich von $\delta^{34}\text{S} = -5.9$ bis $+2.5$ ‰ mit Mittelwerten bei etwa 0 ‰ (Weber et al. 1997).

Peitingalm

Das Edelmetallvorkommen bei der Peitingalm im Habachtal ist an Phyllite der Habachserie gebunden, die von massiven, schwach sulfidführenden Quarzgängen durchschlagen werden. Es ist unklar, ob schieferungsparallel in den Phylliten als dünne Bänder auftretenden Sulfide genetisch mit dem Quarz verknüpft sind oder doch stratiforme Erze darstellen. Die Pyrite sind

reicher an Co und Ni als diejenigen am Radhausberg, dafür aber nahezu As-frei, und fallen vorzugsweise ins hydrothermale Feld, mit einigen Analysen im magmatischen Feld (Abbildung 14, Abbildung 15). Chalkopyrit ist arm an Ag, In und Sn, dafür aber ungewöhnlich Cd-reich und, ähnlich wie die Vorkommen in den stratiformen Erzen der Habachserie, Se-reich; dadurch fallen die Analysen ins hydrothermale Feld von Abbildung 19. Die extrem hohen Cd/Zn-Verhältnisse von 0.2 stellen die Chalkopyrite ins Hochtemperaturfeld (Abbildung 21), lassen aber keine sinnvolle Temperaturberechnung zu. Es kann vermutet werden, dass durch das Fehlen von Sphalerit, ähnlich wie im Fall Schwaz und Haidbach, vermehrt Cd ins Hochtemperatur-Chalkopyritgitter eingebaut wurde.

Achselalm/Flecktrogalm

Die Fluorit-Zn-(Pb)-Karbonatgänge der Achselalm/Flecktrogalm oberhalb des Hollersbachtals setzen in Gesteinen der Habachserie auf. Sie werden hier der Vollständigkeit halber erwähnt, weil Sphalerite analysiert wurden (Onuk 2018, Melcher und Onuk 2018, 2019). In den vorhandenen Proben standen keine Pyrite oder Chalkopyrite für LA-ICP-MS Messungen zur Verfügung. Sphalerit (Md 1 % Fe) ist spurenelementarm bis auf Ga (Md 20-30 ppm) und zeigt eine GGMI-Fis-Temperatur von etwa 270°C (Onuk 2018). Die Schwefelisotopenzusammensetzung der Sphalerite liegt um $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$ (Variation -6 bis +4 ‰). Die Altersstellung ist unklar; die Gänge sind jedoch sicher post-metamorph; das Erzblei liegt zwischen postvariszischer und frühalpiner Zusammensetzung (174-310 Ma; Köppel und Schroll 1983).

8. Synopsis und ökonomische Bedeutung

Die an Chalkopyrit, Pyrit und Pyrrhotin ermittelten chemischen Daten aus 23 Vorkommen in den Ostalpen lassen, unabhängig vom Lagerstättentyp, Alter oder geologischer Einheit, kein Potential für Gallium und Germanium erkennen.

Für Indium und Zinn gibt es Potential im Chalkopyrit (z.B.: Walchen, In bis 400 ppm, Sn bis max. 0.9 %; Drassnitz, In bis 50 ppm, Sn bis 1%). Des Weiteren ist Chalkopyrit reich an Silber (bis 3500 ppm in Meiselding, 1000 ppm in Drassnitz), nach derzeitigem Erkenntnisstand jedoch nahezu frei an V, Cr, Co, Ni, Ga, Ge, As, Se, Mo, Au, Tl und Bi. Germanium und Gallium erreichen in seltenen Fällen Konzentrationen von 50 ppm; die P90 Werte liegen bei 2.2 und 6.4 ppm (d.h. 90 % der Daten liegen unterhalb der angegebenen Werte).

Der höchste Kobalt-Gehalt mit 2.3 % wurde in Pyrit von Arzberg gemessen; der höchste Medianwert stammt mit 0.37 % Co vom Haidbachgraben/Felbertal. Die Co Gehalte sind eher erratisch über alle Lagerstättentypen verteilt; lediglich die karbonatgebundenen Pb-Zn Lagerstätten weisen sehr niedrige Co und Ni-Konzentrationen auf. Nickelgehalte in Pyrit zeigen eine Abhängigkeit vom Lagerstättentyp, wobei die höchsten Ni-Gehalte mit einem Medianwert von fast 1000 ppm im an mafisch-ultramafische Gesteine gebundenen Massivsulfidvorkommen Haidbachgraben gefunden wurden. Die Arsenkonzentrationen im Pyrit streuen stark; höchste Konzentrationen mit Medianwerten >2500 ppm wurden in Mitterberg, Sprinzgasse, Haidbachgraben, Silberberg und Radhausberg gefunden. Pyrite sind nahezu frei von V, Cr, Ga, Ge, Mo, Cd, In, Tl und Bi. Bis auf wenige Ausnahmen wurden keine Hinweise auf wirtschaftlich interessante Gehalte an refraktärem („invisible“) Gold gefunden. Die Pyrite vom Radhausberg und vom Mitterberg (Salzburg) führen mit Medianwerten von 0.37 bzw. 0.12 ppm noch die höchsten Goldgehalte.

Für Pyrrhotin sind höhere Ni (Median 954 ppm) und niedrigere Co Gehalte (Median 134 ppm) als in Pyrit charakteristisch. Im Vergleich zum Pyrit sind sie zudem As-frei, können aber hohe Se-Konzentrationen aufweisen. Die Konzentrationen von Ge, Ga, In, Ag, Sb, Sn, Mo und Au sind vernachlässigbar gering.

Im vorliegenden Bericht wird ein Datensatz zu Cu- und Fe-Sulfiden vorgestellt, der die im Vorgängerprojekt erarbeiteten Spurenelementdaten von Sphalerit in idealer Weise ergänzt. Somit liegt nun erstmals ein intern konsistenter Datensatz zur Zusammensetzung wichtiger Erzphasen in ostalpinen Buntmetallerzen vor. Nun fehlen noch Daten zur Zusammensetzung von Galenit und gegebenenfalls Fahlerzen, die sich positiv auf das Potenzial für Ag, Sb und Bi, aber kaum auf die Hochtechnologiemetalle Co, Ge, Ga und In auswirken dürften. Einige Daten zu diesen Mineralen sind in Weber et al. (1997) kompiliert.

Über die Problematik der wirtschaftlichen Bewertung der Daten wurde bereits berichtet (Melcher und Onuk 2018, 2019). Leider ist die Datenlage zu Reserven, Ressourcen, Potentialen, Gesamtmetallmengen und mittleren Metallgehalten in den untersuchten Vorkommen mangelhaft. Es wurden Abschätzungen über die in Sphaleriten vorhandenen Spurenelemente auf der Basis von publizierten und geschätzten, in fast allen Fällen aber nicht verifizierbaren Daten getroffen. In Ermangelung guter Mengenangaben haben sich die Autoren entschieden, eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung auf der Basis von jeweils 1 Tonne typischem Fe-Cu-Zn-(Pb) Sulfiderz ohne Berücksichtigung von Fahlerz oder weiteren akzessorischen Metallträgerphasen (z.B. Co-Ni Arsenide, Sulfarsenide, Sulfide) vorzunehmen. Dazu war es nötig, die Volumenprozent der Fe-Cu-Zn-(Pb) Sulfidphasen in für das jeweilige Vorkommen als typisch betrachteten Erzproben zu messen (über Bildverarbeitungssoftware oder Gesamtgesteinsanalysen mittels RFA) oder abzuschätzen. Aus diesen Werten können dann die

aus 1 Tonne gewinnbaren Mengen an Zn-, Cu- und Pb-Konzentrat, sowie an Fe-Sulfiden angegeben werden. In weiterer Folge wird, unter Berücksichtigung der Mediankonzentrationen wichtiger Spurenmetalle (Co, Ge, Ga, In, Ag) eine Gesamtmenge dieser Metalle aus 1 Tonne Erz bei einem Ausbringen von 100% aus allen Sulfidphasen berechnet, wobei Spurenelemente im Galenit, wie erwähnt, und das enthaltene Eisen nicht berücksichtigt werden. Die somit erhaltenen Werte können mit den derzeitigen Marktpreisen für die Metalle in einen Metallwert pro Tonne umgerechnet werden. In Tabelle 32 ist zusätzlich der Anteil jedes Metalls an diesem Wert angegeben; außerdem wird auf unter Umständen störende, weil umweltrelevante Nebenelemente hingewiesen, die bei der Verhüttung dieser Erze anfallen würden.

Die Tabelle zeigt, dass ostalpine Buntmetallerze Metallwerte zwischen etwa 100 und über 500 \$/t enthalten. In karbonatgebundenen Pb-Zn Vorkommen liegen diese Werte um 200 \$/t, mit 50-80 % des Wertes als Zn, 5-20 % als Pb und teilweise 10-30 % als Ge vorliegend; somit kann Ge in Lagerstätten vom Bleiberg-Typ als signifikanter „Sweetener“ betrachtet werden. Aus Pb-Zn-(Cu-Ag) Erzen des Grazer Paläozoikums können je nach Erzzusammensetzung 50 bis 500 \$/t generiert werden, die sich im Mittel zu 50 % auf Zn, 33 % Pb, 13 % Cu und 1.5 % Co verteilen. Die Hochtechnologiemetalle erreichen nur wenige Zehntel Prozent, und Ag hat mit 1.7 % einen ebenfalls geringen Beitrag; hier wurde allerdings das an Galenit und Fahlerze gebundene Potential nicht berücksichtigt. Unter den übrigen untersuchten Vorkommen sticht das Gangerzvorkommen Drassnitz in der Kreuzeckgruppe mit 677 \$/t Metallinhalt heraus; hier handelt es sich um sehr massive Erze mit hohen Chalkopyrit- und Sphaleritgehalten. Durch den hohen Silbergehalt werden hier über 5% des Metallwertes aus an Chalkopyrit und Sphalerit gebundenem Ag generiert. Hohe Metallwerte pro Tonne weisen auch Metnitz und Sprinzgasse mit über 500 \$/t auf. In Metnitz spielt an Sphalerit gebundenes Ge mit 6.3 % eine gewisse Rolle. Kobalt ist vor allem im Vorkommen Haidbachgraben bedeutend (25 %); hier wurde der als Haupterzphase auftretende Pentlandit als Ni- und Co-Träger noch nicht in die Kalkulation einbezogen, ebenso wenig wie die dort signifikanten Edelmetallgehalte. Insgesamt machen die Co-Gehalte in den Fe- und Zn-Sulfiden maximal 5 % des Metallwertes aus, und stellen somit wohl keine wirtschaftliche Alternative dar.

Das Fe-Cu-Zn-Sulfidvorkommen Walchen weist als einziges Vorkommen eine geologisch gemessene Reserve von 423,470 Tonnen Erz auf (Unger 1968). Bei einem Metallwert von 156 \$/t würden daraus 66 Millionen \$ (M\$) zu generieren sein, die sich zu 42 % auf Zn, 27 % auf Cu, 24 % auf Pb, 4.5 % auf Co und 1.4 % auf Ag verteilen. Indium wäre mit einem Anteil von 0.7 % bestenfalls ein „Sweetener“. Höhere Werte errechnen sich bei Vorkommen, deren Reserven nur geschätzt werden können; sie belaufen sich auf bis zu 373 M\$ für Bleiberg, gefolgt von Meiselding mit 263 M\$ und den Erzen im (gesamten) Grazer Paläozoikum mit 240 M\$. Dagegen nimmt sich der aus bekannten Produktionszahlen errechnete Metallwert bescheiden aus; er beträgt für das Revier Brenntal 13.6 M\$, und für Arzberg und Haufenreith 5 bzw. 3 M\$. Der Wert der gesamten Kupferproduktion von Mitterberg würde nach heutigen Cu-Preisen etwa 1.8 Milliarden \$ betragen, jener der historischen Pb-Zn Produktion aus Bleiberg knapp 5.9 Milliarden \$.

Die vorliegende Studie liefert somit neben der Grundlagenforschung an Spurenelementen in Sulfiden und deren geologischer, genetischer und petrologischer Anwendung auch wichtige Resultate zum Wert der verbliebenen Buntmetallvorkommen in Österreich.

Tabelle 32. Wirtschaftliche Betrachtung der Buntmetallvorkommen in den Ostalpen auf der Basis der Spurenelementdaten

Vorkommen	Mineralanteile			Metallgehalte			Menge in 1 Tonne Durchschnittserz								
	Sph %	Cp %	FeS %	Zn %	Pb %	Cu %	Zn cc kg	Cp cc kg	FeS cc kg	PbS cc kg	Co g	Ge g	Ga g	In g	Ag g
Grazer Paläozoikum gesamt	5	1	20		3		50	10	200	35	46.42	0.02	0.35	0.17	1.68
Arzberg	12	0.5	20		3		120	5	200	35	130.92	0.04	0.26	0.51	9.61
Elisabethbau	11	0.5	50		3		110	5	500	35	94.48	0.06	1.17	0.02	3.59
Friedrichbau	30	0.5	10		3		300	5	100	35	94.10	0.05	6.01	0.66	7.51
Haufenreith	10		20		3		100	0	200	35	14.70	0.00	0.15	2.10	0.30
Rabenstein	5.5	0.3	15		3		55	3	150	35	213.87	0.01	0.32	0.06	1.19
Guggenbach	2.5	0.3	15		3		25	3	150	35	15.50	0.01	0.20	0.07	0.79
Großstübing-Silberberg	3	0.3	15		3		30	3	150	35	7.83	0.02	0.19	0.10	0.63
Brenntal	0.5	2	25		2		5	20	250	23	63.01	0.69	0.02	0.37	1.02
Drassnitz	15	10	30		10		150	100	300	116	22.39	0.12	3.74	12.27	76.57
Brennermesozoikum	4		20				40	0	200	0	13.40	0.01	0.10	0.00	0.02
Haidbach	1	10	40			1.95	10	100	400	0	1501.64	0.16	0.03	0.20	3.44
Hochfeld		10	20			6	0	100	200	0	44.81	0.07	0.06	0.63	7.03
Koprein	14	0.5	5		2		140	5	50	23	90.70	0.05	0.58	2.40	4.02
Leogang (Schwarzleo)	1	2	10				10	20	100	0	27.06	0.03	0.03	2.55	0.79
Meiselding	6.3	1	20	1	8		63	10	200	92	66.24	0.03	0.06	1.03	9.99
Vellach-Metnitz	20	0.2	10		8		200	2	100	92	98.90	29.81	7.61	0.02	2.98
Mitterberg		5	15			1.4	0	50	150	0	73.51	0.12	0.02	0.08	0.35
Peitingalm		5	50				0	50	500	0	47.00	0.06	0.07	0.03	0.55
Sprinzgasse	10	10	25		10		100	100	250	116	9.89	0.09	12.93	0.19	32.59
Walchen	4	2	25	2.75	2.1	1.53	40	20	250	24	138.21	0.07	0.09	4.86	4.63
Bleiberg	8.8			5.9	1.1		88	0	0	13	0.01	20.15	0.09	0.00	0.03
Fladung, Obiralm	5.2			3.5	2		52	0	0	23	0.01	43.94	0.54	0.00	0.02
Jauken	8.9		2	6	0.5		89	0	20	6	0.02	34.62	0.13	0.01	0.03
Lafatsch	9.2			8	1.5		92	0	0	17	0.00	3.86	0.11	0.00	3.96
Mezica	3.6			3.4	2.4		36	0	0	28	0.00	0.76	0.18	0.00	0.94
Raibl	9			5.97	1.22		90	0	0	14	0.00	41.40	0.06	0.00	0.03
Schneeberg	9.8			6.6	1.26		98	0	0	15	5.59	0.00	0.57	1.40	0.44

Vorkommen	Metallwert in 1 Tonne Durchschnittserz									Gesamtwert \$/t	Metallwert M\$	bezogen auf
	Zn \$/t	Cu \$/t	Pb \$/t	Co \$/t	Ge \$/t	Ga \$/t	In \$/t	Ag \$/t				
Grazer Paläozoikum gesamt	82.41	21.09	53.52	2.37	0.02	0.06	0.04	0.79	106.78	240.44	Potential	
Arzberg	197.78	10.55	53.52	6.68	0.04	0.04	0.11	4.52	219.73	4.92	Produktion	
Elisabethbau	181.30	10.55	53.52	4.82	0.06	0.20	0.00	1.69	198.62			
Friedrichbau	494.46	10.55	53.52	4.80	0.05	1.02	0.14	3.53	514.56			
Haufenreith	164.82	0.00	53.52	0.75	0.00	0.03	0.46	0.14	166.19	2.97	Produktion	
Rabenstein	90.65	6.33	53.52	10.91	0.01	0.05	0.01	0.56	108.52			
Guggenbach	41.21	6.33	53.52	0.79	0.01	0.03	0.01	0.37	48.75			
Großstübing-Silberberg	49.45	6.33	53.52	0.40	0.02	0.03	0.02	0.29	56.54			
Brenntal	8.24	42.19	35.68	3.21	0.76	0.00	0.08	0.48	90.64	13.60	Produktion	
Drassnitz	247.23	210.95	178.38	1.14	0.13	0.64	2.66	36.02	677.15			
Brennermesozoikum	65.93	0.00	0.00	0.68	0.01	0.02	0.00	0.01	66.65			
Haidbach	16.48	210.95	0.00	76.58	0.18	0.00	0.04	1.62	305.85	5.51	Reserve	
Hochfeld	0.00	210.95	0.00	2.29	0.08	0.01	0.14	3.31	216.77	6.50	Produktion	
Koprein	230.75	10.55	35.68	4.63	0.06	0.10	0.52	1.89	284.16			
Leogang (Schwarzleo)	16.48	42.19	0.00	1.38	0.03	0.01	0.55	0.37	61.01	10.17	Reserve	
Meiselding	103.84	21.09	142.71	3.38	0.03	0.01	0.22	4.70	275.98	262.84	Reserve	
Vellach-Metnitz	329.64	4.22	142.71	5.04	32.64	1.29	0.00	1.40	516.95	153.53	Reserve	
Mitterberg	0.00	105.47	0.00	3.75	0.13	0.00	0.02	0.16	109.54	9.64	Reserve	
Peitingalm	0.00	105.47	0.00	2.40	0.07	0.01	0.01	0.26	108.21			
Sprinzgasse	164.82	210.95	178.38	0.50	0.10	2.20	0.04	15.33	572.33			
Walchen	65.93	42.19	37.46	7.05	0.07	0.02	1.05	2.18	155.95	66.04	Reserve	
Bleiberg	145.04	0.00	19.62	0.00	22.06	0.02	0.00	0.01	186.75	373.51	Reserve	
Fladung, Obiralm	85.71	0.00	35.68	0.00	48.11	0.09	0.00	0.01	169.59	50.88	Potential	
Jauken	146.69	0.00	8.92	0.00	37.90	0.02	0.00	0.01	193.55	9.68	Potential	
Lafatsch	151.63	0.00	26.76	0.00	4.23	0.02	0.00	1.86	184.50	110.70	Reserve	
Mezica	59.34	0.00	42.81	0.00	0.83	0.03	0.00	0.44	103.45	620.68	Reserve	
Raibl	148.34	0.00	21.76	0.00	45.32	0.01	0.00	0.01	215.45			
Schneeberg	161.52	0.00	22.48	0.28	0.01	0.10	0.30	0.21	184.90			

Endbericht W07:710/2017/004

Vorkommen	Anteil am Gesamtwert								Schädliche beibrechende Elemente			
	Zn %	Cu %	Pb %	Co %	Ge %	Ga %	In %	Ag %	Sphalerit	Chalkopyrit	Pyrit	Pyrrhotin
Grazer Paläozoikum gesamt	51.41	13.16	33.39	1.48	0.01	0.04	0.02	0.49	Cd (1641)	keine	As (176)	keine
Arzberg	72.38	3.86	19.59	2.44	0.02	0.02	0.04	1.66	Cd (1292)	Hg (8)	As (82)	keine
Elisabethbau	71.91	4.18	21.22	1.91	0.02	0.08	0.00	0.67	Cd (2168)		keine	keine
Friedrichbau	87.04	1.86	9.42	0.84	0.01	0.18	0.03	0.62	Cd (2673)		As (124)	
Haufenreith	75.02	0.00	24.36	0.34	0.00	0.01	0.21	0.06	Cd (893)			
Rabenstein	55.94	3.91	33.03	6.73	0.01	0.03	0.01	0.35	Cd (1534)		As (100)	
Guggenbach	40.29	6.19	52.33	0.77	0.01	0.03	0.01	0.36	Cd (1132)	As (12), Hg (2)	As (55)	
Großstübing-Silberberg	44.93	5.75	48.62	0.36	0.02	0.03	0.02	0.27	Cd (2650)		As (3028)	
Brenntal	9.09	46.54	39.36	3.55	0.84	0.00	0.09	0.53	Cd (3920), Hg (1233)	keine	keine	
Drassnitz	36.51	31.15	26.34	0.17	0.02	0.09	0.39	5.32	Cd (3629), Hg (3)	keine	keine	keine
Brennermesozoikum	98.91	0.00	0.00	1.03	0.02	0.03	0.00	0.01	Cd (2054)	n.v.	As (336)	
Haidbach	5.39	68.97	0.00	25.04	0.06	0.00	0.01	0.53	n.a.	Cd (51)	As (2880)	keine
Hochfeld	0.00	97.31	0.00	1.05	0.04	0.00	0.06	1.53	n.a.	keine	keine	
Koprein	81.20	3.71	12.56	1.63	0.02	0.03	0.18	0.67	Cd (2890)	Hg (13)	keine	
Leogang (Schwarzleo)	27.01	69.15	0.00	2.26	0.05	0.01	0.91	0.61	Cd (2041)	Hg (50), As (14)	keine	keine
Meiselding	37.63	7.64	51.71	1.22	0.01	0.00	0.08	1.70	Cd (3960)	keine	As (33)	Hg (9)
Vellach-Metnitz	63.77	0.82	27.61	0.98	6.31	0.25	0.00	0.27	Cd (1931)	n.a.	Hg (8)	
Mitterberg	0.00	96.29	0.00	3.42	0.12	0.00	0.02	0.15	n.a.	Hg (33)	As (4170), Hg (6)	
Peitingalm	0.00	97.47	0.00	2.22	0.06	0.01	0.01	0.24	n.a.	Cd (65), Hg (3)	keine	
Sprinzgasse	28.80	36.86	31.17	0.09	0.02	0.38	0.01	2.68	Cd (3765), Hg (18)	As (403), Hg (13)	As (3190), Hg (35)	
Walchen	42.28	27.05	24.02	4.52	0.05	0.01	0.68	1.40	Cd (1592)	Hg (25)	As (1091)	keine
Bleiberg	77.66	0.00	10.51	0.00	11.81	0.01	0.00	0.01	Cd (1379), As (172), Tl (52)	n.v.	n.a.	
Fladung, Obiralm	50.54	0.00	21.04	0.00	28.37	0.05	0.00	0.01	Cd (5515), As (310), Tl (137)	n.v.	n.a.	
Jauken	75.79	0.00	4.61	0.00	19.58	0.01	0.00	0.01	Cd (1249), Tl (23)		As (403), Tl (10)	
Lafatsch	82.19	0.00	14.50	0.00	2.29	0.01	0.00	1.01	Cd (1911), As (273), Tl (16)		n.a.	
Mezica	57.36	0.00	41.39	0.00	0.80	0.03	0.00	0.43	Cd (3641), As (74)		n.a.	
Raibl	68.85	0.00	10.10	0.00	21.04	0.00	0.00	0.01	As (2188), Cd (853), Tl (322)		n.a.	
Schneeberg	87.36	0.00	12.16	0.15	0.00	0.05	0.16	0.11	Cd (3240)	n.a.	n.a.	n.a.

1. Abkürzungen: Sph, Sphalerit; Cp, Chalkopyrit; FeS, Fe-Sulfide; cc, Konzentrat; n.a., nicht analysiert; n.v., nicht vorhanden; M\$, Millionen US-Dollar
2. Metallmengenberechnungen unter der Annahme von 60 % Zn im Zn-Konzentrat, 35 % Cu im Cu-Konzentrat und 80 % Pb im Blei-Konzentrat sowie einem Metallausbringen von 100 %
3. Berechnungen für Bleiberg, Fladung, Jauken, Lafatsch, Mezica, Raibl und Schneeberg basieren auf der Spurenelement-zusammensetzung von Sphalerit (Melcher und Onuk 2018, 2019)
4. Metallwert in M\$ bezogen auf publizierte Reserven Potential oder Produktionszahlen (Melcher und Onuk 2019)
5. Rohstoffpreise: Zn 2747 \$/t LME; Cu 6027 \$/t LME; Pb 1817 \$/t LME; Co 51000 \$/t LME; Ge 760 \$/kg GeO₂; Ga 170 \$/kg; In 217 \$/kg; Ag 14,63 \$/Unze LME; Preismonitor Mai 2019, BGR, Hannover;
www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Produkte/Preisliste/pm_19_05.pdf
6. Beibrechende Elemente: Medianbwert in ppm (in Klammern)

9. Literaturangaben

- Belousov, I., Large, R. R., Meffre, S., Danyushevsky, L. V., Steadman, J., Beardsmore, T., 2016: Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79, 474–499.
- Bernhard, J., 1966: Die Mitterberger Kupferkieslagerstätte, Erzführung und Tektonik. *Jb. Geol. Bundesanstalt (Wien)*, 100, 1-90.
- Butler, I. B., Nesbitt, R. W., 1999: Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 335–345
- Canaval, R. , 1899: Die Blende und Bleiglanz führenden Gänge bei Metnitz und Zweinitz in Kärnten. *Carinthia*, II, 9, Mitt. Naturwiss. Ver. f. Ktn., 89, S. 154-166, Klagenfurt, 1899.
- Canaval, R. , 1930: Bemerkungen über einige kleinere Eisensteinvorkommen der Ostalpen. *Montanistische Rundschau*, 22 (1930), 21-27, 53-63.
- Canaval, R., 1931: Der Blei- und Galmeibergbau Jauken bei Dellach i.D. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, 79, Heft 1, 1-7.
- Cerny, I., Scherer, J., Schroll, E., 1982: Blei-Zink-Verteilungsmodell in stillliegenden Blei-Zink-Revieren der Karawanken. *Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt*, 1, 15-22.
- Cerny, I., Schroll, E., 1995: Heimische Vorräte an Spezialmetallen (Ga, In, Tl, Ge, Se, Te und Cd) in Blei-Zink- und anderen Erzen. *Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt*, 18, pp 5-33.
- Doppelmayer, D., 2019: Untersuchung der römischen Metallurgie am Magdalensberg, Kärnten. Bachelorarbeit Montanuniversität Leoben
- Duran, C.J., Barnes, S.-J., Corkery, J.T., 2015: Chalcophile and platinum-group element distribution in pyrites from the sulfide-rich pods of the Lac des Iles Pd deposits, Western Ontario, Canada: Implications for post-cumulus re-equilibration of the ore and the use of pyrite compositions in exploration. *Journ. Geochem. Explor.*, 158, 223-242.
- Duran, C.J., Dubé-Loubert, H., Pagé, P., Barnes, S.-J., Roy, M., Savard, D., Cave, B.J., Arguin, J.-P., Mansur, E.T., 2019: Applications of trace element chemistry of pyrite and chalcopyrite in glacial sediments to mineral exploration targeting: Example from the Churchill Province, northern Quebec, Canada. *Journ. Geochem. Explor.*, 196, 105-130.
- Eder, J., 1934: Die Literatur über das Goldvorkommen der "Sprinzgasse". *Mont. Rdsch.*, 26/22, 1-4, Wien, 1934.
- Feichter, M.M., 2005: Die sedimentgebundene Pb-Zn-Ba-Lagerstätte Arzberg (Steiermark, Österreich) – Mineralisation und Genese. *Disseratation Karl-Franzens-Universität Graz*.
- Feichter, M.M., Mogessie, A., 2003: Die Sulfidmineralisationen von Arzberg (Steiermark): Ergebnisse petrographischer, mineralchemischer und geochemischer Untersuchungen. *Mitt. Österr. Mineral. Ges.*, 148, 133-135.
- Feitzinger, G., Paar, W.H., Tarkian, M., Reche, R., Weinzierl, O., Prochaska, W., Holzer, H., 1995: Vein type Ag-(Au)-Pb, Zn, Cu-(W,Sn) mineralisation in the southern Kreuzeck Mountains, Carinthia Province, Austria. *Mineralogy and Petrology*, 53, 307-332.
- Franchini, M., McFarlane, C., Maydagán, L., Reich, M., Lentz, D. R., Meinert, L., Bouhier, V., 2015: Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition. *Ore Geology Reviews*, 66, 366–387.
- 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 Geol. Rev.*, 76, 52-78.
- Friedrich, O.M., 1963: Die Lagerstätten der Kreuzeckgruppe. *Monographien Kärntner Lagerstätten*, 3. Teil. *Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen*, 1-220.

- Friedrich, O.M., 1971. Bemerkungen über das Erzvorkommen im Pirkergraben bei Oberdrauburg. Carinthia, II, Sonderheft, 28, S. 259-271, 8 Abb., Klagenfurt, 1971.
- George, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., 2016: Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite–galena–chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews*, 77, 97–116.
- George, L., Cook, N.J., Crowe, B.B.P., Ciobanu, C.L., 2018: Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineral. Mag.*, 82, 59-88.
- Gregory, D.D., Large, R.R., Halpin, J.A., Baturina, E.L., Lyons, T.W., Wu, S., Danyushevsky, L., Sack, P. J., Chappaz, A., Maslennikov, V.V., Bull, S.W., 2015: Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales. *Economic Geology*, 110, 1389–1410
- Gruber, F., 2000: Der Edelmetallbergbau in Salzburg und Oberkärnten bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts. In: W. Günther, W.H. Paar (Hrsg.), *Schatzkammer Hohe Tauern – 2000 Jahre Goldbergbau*. Verlag Anton Pustet Salzburg, München, S. 141-276.
- Gruber F., 2018: Gold unter Gletschereis? Der alpine Edelmetallbergbau in den Hohen Tauern und die sogenannte „Vergletscherungstheorie“. Montanverein „Via Aurea“, Das Hofgastein.
- Günther, W., 2000: Die betriebswirtschaftlichen Verhältnisse des Edelmetallbergbaues in Salzburg und Oberkärnten im 19. und 20. Jahrhundert. In: W. Günther, W.H. Paar (Hrsg.), *Schatzkammer Hohe Tauern – 2000 Jahre Goldbergbau*. Verlag Anton Pustet Salzburg, München, S. 11-127.
- Handler, R., Neubauer, F., 2001: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constraints on the formation of mesothermal Au-quartz-veins within the Tauern Window, Eastern Alps (Austria). *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 79, Suppl. 2, 59-60.
- Henjes-Kunst, E., Raith, J.G., Boyce, A.J., 2017: Micro-scale sulfur isotope and chemical variations in sphalerite from the Bleiberg Pb-Zn deposit, Eastern Alps, Austria. *Ore Geology Reviews*, 90, 52-62.
- Kling, M., Loth, G., Kupferschmied, M., Lewandowski, K., 1997: Die Kupfer-Lagerstätte Brenntal (Tauernfenster): Bergbaugeschichte, Geologie, Erzmineralogie und Flüssigkeitseinschluß-Untersuchungen. *Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt*, 20, 5-13.
- Köppel, V., Schroll, E., 1983: Lead isotopes of Paleozoic, stratabound to stratiform galena-bearing sulfide deposits in the Eastern Alps (Austria): implications for their geotectonic setting. *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.*, 63, 347-360.
- Lerch, H., Lewandowski, K., Seemann, R., 2009: Bergbau im Untersulzbachtal: Eine fast vergessene Welt. *Zukunftskollegium Nationalpark Hohe Tauern Neukirchen*, 2. Auflage, 288 S.
- Lockington, J.A., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., 2014: Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Miner. Petrol.*, 108, 873-890.
- Mali, H., 1996: Bildubngsbedingungen von Quecksilber- und Antimonlagerstätten im Ostalpin (Österreich). Dissertation Montanuniversität Leoben.
- Melcher, F., 1990: Erzmineralparagenesen und Geochemie an der Basis des Serleskammes, Brennermesozoikum/Tirol. Diplomarbeit Leopold-Franzens-Universität Innsbruck.
- Melcher F., 2003: The Otavi Mountain Land in Namibia: Tsumeb, germanium and Snowball Earth. *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, 148, 413-435.
- Melcher, F., Krois, P., 1992: Syngenetic and diagenetic formation of ore deposits in the metamorphosed sediments of the basal Brenner Mesozoic (Stubai Valley, Austria). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 1992 (4), 207-220.
- Melcher, F., Onuk, P., 2018: Identifikation und Klassifizierung potentieller Hochtechnologie-Metall Ressourcen in ostalpinen Blei-Zinklagerstätten. Endbericht zu Projekt W07:710/2015/001, Projekte zur Mineralrohstoffforschung (MRI), Geologische Bundesanstalt Wien, 49 S.
- Melcher, F., Onuk, P., 2019: Potential of Critical High-technology Metals in Eastern Alpine Base Metal Sulfide Ores. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 164/2, 71-76. DOI: 10.1007/s00501-018-0818-5

- Melcher, F., Henjes-Kunst, F., Henjes-Kunst, E., Schneider, J., Thöni, M., 2010: Rb-Sr Isotopendatierung an Sphalerit sowie Sr- und Sm-Nd-Isotopendaten von Karbonat und Fluorit der Zn-Pb Lagerstätte Bleiberg (Kärnten). *Journal of Alpine Geology*, 52, 178-180.
- Melcher, F., Schwabl, S., Aiglsperger, T., Proenza, J.A., 2017: Orthomagmatic Ni-Cu-PGE mineralization in the Eastern Alps? Evidence from Haidbach. *Tauern Window. Austria. In: Mineral Resources to Discover - 14th SGA Biennial Meeting 2017, Volume 2*, 487-490, Quebec.
- Onuk, P., 2018: High-tech metal potential of sphalerite from Eastern Alpine lead-zinc deposits and development of a matrix-matched sphalerite (ZnS) calibration material (MUL-ZnS-1) for calibration of in-situ trace element measurements by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Dissertation, Montanuniversität Leoben.*
- Onuk, P., Melcher, F., Mertz-Kraus, R., Gäbler, H.-E., Goldmann, S., 2017: 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*, 41, pp 263-272.
- Paar, W.H., 2000: Montangeologie des Tauerngoldes. In: W. Günther, W.H. Paar (Hrsg.), *Schatzkammer Hohe Tauern – 2000 Jahre Goldbergbau*. Verlag Anton Pustet Salzburg, München, S. 302-366.
- Paar, W.H., Chen, T.T., 1985: Zur Mineralogie von Cu-Ni(Co)-Pb-Ag-Hg-Erzen im Revier Schwarzleo bei Leogang. Salzburg. Österreich. *Mitt. österr. geol. Ges.*, 78, 125-148.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J., 2011: Lolite. Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Int. J. Anal. At. Spectrom.* 26 (12), p. 2508. DOI: 10.1039/c1ja10172b.
- Peer, H., 1980: Montangeologische Untersuchungen im Gebiet der Gurktaler Alpen. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 125, 590-593.
- Petrascheck, W.E., 1978: Zur Altersbestimmung einiger ostalpiner Lagerstätten. *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, 68, 79-87.
- Pohl, W., Belocky, R., 1999: Metamorphism and metallogeny in the Eastern Alps. *Mineral. Dep.*, 34, 614-629.
- Rantitsch, G., 1995: Niedrigstgradige Metamorphose im Karbon von Nötsch (Österreich). *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 138/2, 433-440.
- Rantitsch, G., 2003: A new evaluation of fluid inclusion data based on thermal basin modeling for the Drau Range, Eastern Alps. *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, 93, 77-85.
- Rantitsch, G., Sachsenhofer, R.F., Hasenhüttl, C., Russegger, B., Rainer, T., 2005: Thermal evolution of an extensional detachment as constrained by organic metamorphic data and thermal modeling: Graz Paleozoic Nappe Complex (Eastern Alps). *Tectonophysics*, 411, 57-72.
- Reimann, C., 1980: Erzmikroskopische, mineralchemische und petrochemische Untersuchungen im Gebiet der Gurktaler Alpen. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 125, 595-598.
- Reiter, D., Weber, L., 2005: Zur Charakterisierung primärer und sekundärer Vererzungen der Blei-Zinkerzlagerstätte von Arzberg (Steiermark). *Joannea Geol. Paläont.*, 7, 25-42.
- Schroll, E., Pak, E., 1983: Sulfur isotope investigations of ore mineralizations of the Eastern Alps. In: *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe* (Schneider, H.-J., ed.), 169-175, Springer-Verlag.
- Schwabl, S., 2016: Das PGE-führende Ni-Cu-Co Vorkommen im Haidbachgraben bei Mittersill. *Masterarbeit. Montanuniversität Leoben*
- Schwabl, S., Melcher, F., Grill, H., 2015: First occurrence of platinum-group minerals in Salzburg: the Haidbachgraben Cu-Ni-Co deposit. *Pinzgau. Mitt. Österr. Miner. Ges.* 161: 117.
- Schwabl, S., Melcher, F., Grill, H., 2016: Platinum-group element-bearing copper-nickel-cobalt mineralization in the Habach Group, Tauern Window, Salzburg. In: *Ortner, H. (ed.)*,

- Abstract Volume of GeoTirol 2016 – Annual Meeting of DGGV and PANGEO Austria, 25.-28. September 2016. Innsbruck
- Seemann, R., Koller, F., Grundmann, G., Brandstätter, F., Hejl, E., 1993: Die Kupferlagerstätte Hochfeld – ein Teilprofil der Habachformation im Untersulzbachtal (Salzburg). Abh. Geol. B.-A. Wien 49, 49-66.
- Siegl, W., 1972: Die Uranparagenese von Mitterberg (Salzburg, Österreich). TMPM Tschermarks Min. Petr. Mitt., 17, 263-275.
- Siegl, W., 1980: Bemerkungen zur Genese der Erze von Meiselding und Metnitz aufgrund erzmikroskopischer Beobachtungen. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 125, 586-587.
- Steiner, H.J., 1977: Aufbereitungstechnische Untersuchung von Roherzproben aus der Sulfidlagerstätte Walchen bei Öblarn. Mitt. Abt. Geol. Paläont. Bergb. Landesmus. Joanneum, 38, 109-122.
- Sung, Y.-H., Brugger, J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Nugus, M., 2009: Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. Mineralium Deposita, 44, 765–791
- Sussmann, O., 1902: Zur Kenntnis einiger Blei- und Zinkerzvorkommen der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrauthal. Jb. Geol. R.-A., 51, 265-300, Wien.
- Tufar, W., 1979: Mikroskopisch-lagerstättenkundliche Charakteristik ausgewählter Erzparagenesen aus dem Altkristallin, Paläozoikum und Mesozoikum der Ostalpen. Verh. Geol. B.-A., 1978/3, (Proceed. 3rd ISMIDA, Leoben), 499-528, Wien.
- Unger, H.J., 1968: Der Schwefel- und Kupferkiesbergbau in der Walchen bei Oeblarn im Ennstal. Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen, 7, pp 2-52.
- Weber, L., 1990: Die Blei-Zinklagerstätten des Grazer Paläozoikums und ihr geologischer Rahmen. Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt, 12, 1-289.
- Weber, L. (ed.). 1997: Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs. Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt, 19, 1-607.

Anhang 1: Probenliste

Lokalität	Schliff Nr.	analysierte Phasen			Herkunft
Arzberg	AB1	cp			Onuk
Arzberg	AB5			py	Onuk
Arzberg	AB6			py	Onuk
Arzberg	AB8			py	Onuk
Arzberg	AB9			py	Onuk
Arzberg	AB13	cp		py	Onuk
Arzberg	AB14			py	Onuk
Arzberg	AB15			py	Onuk
Brennermesozoikum/Margaretenbach	M3			py	Melcher
Brennermesozoikum/Griesbach	G38			py	Melcher
Brennermesozoikum/Griesbach	G44			py	Melcher
Brennermesozoikum/Griesbach	G1			py	Melcher
Brenntal/Halde Martin	BM06	cp		py	Seifriedsberger
Brenntal/Halde Ruperti	BR09	cp		py	Seifriedsberger
Brenntal/Halde Johann Baptist	BJ04	cp		py	Seifriedsberger
Brenntal/Unsere Liebe Frau	ULF05	cp		py	Melcher
Drassnitz	FM112	cp	po	py	Melcher
Drassnitz	FM118	cp		py	Melcher
Drassnitz	FM123	cp	po	py	Melcher
Elisabethbau	ESD1		po	py	Onuk
Friedrichbau	FSD1		po	py	Onuk
Friedrichbau	FSD5		po	py	Onuk
Guggenbach	GB-St-1	cp		py	Onuk
Guggenbach	GB-P2			py	Onuk
Guggenbach	GB-P8			py	Onuk
Guggenbach	GB-P16			py	Onuk
Haidbach	HB-P3	cp		py	Melcher
Haidbach	HB-P9	cp	po	py	Melcher
Haidbach	HB-P13	cp	po	py	Melcher
Haidbach	HB-P25	cp	po	py	Melcher
Haidbach	HB-P27	cp	po	py	Melcher
Hochfeld	FM127	cp		py	Melcher
Jauken	JN9			py	Onuk
Koprein	KOP2	cp			Onuk
Koprein	KOP3			py	Onuk
Koprein	KOP4	cp		py	Onuk
Koprein	KOP16	cp		py	Onuk
Koprein	KOP18	cp		py	Onuk
Koprein	KOP19	cp			Onuk
Leogang	Lg3	cp		py	Onuk
Leogang	Lg6	cp			Onuk
Leogang	Lg15		po	py	Onuk
Leogang	Lg16			py	Onuk
Leogang	Lg17			py	Onuk

Lokalität	Schliff Nr.	analysierte Phasen			Herkunft
Meiselding	MEI1	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI2	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI3	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI8	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI9	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI10	cp		py	Onuk
Meiselding	MEI15	cp	po	py	Onuk
Meiselding	MEI16	cp	po	py	Onuk
Metnitz	MET3			py	Onuk
Metnitz	MET4			py	Onuk
Metnitz	MET10			py	Onuk
Mitterberg	II-236	cp		py	Paar
Mitterberg	II-1091c			py	Paar
Mitterberg	II-1092a			py	Paar
Mitterberg	II-1092c			py	Paar
Peitingalm	1171a			py	Paar
Peitingalm	1171b	cp		py	Paar
Peitingalm	1171c			py	Paar
Peitingalm	1171d	cp		py	Paar
Peitingalm	1171e			py	Paar
Peitingalm	1171f	cp		py	Paar
Pirkach	PI3			py	Onuk
Rabenstein	RaD9			py	Onuk
Radhausberg	Rad1a			py	Melcher
Radhausberg	Rad6		po	py	Melcher
Radhausberg	Rad9d			py	Melcher
Radhausberg	Rad30H1			py	Melcher
Schwaz	976a	cp			Paar
Schwaz	976b	cp			Paar
Silberberg	SB-EG			py	Onuk
Silberberg	SB319			py	Onuk
Silberberg	SB1000			py	Onuk
Sprinzgasse	Spr21a	cp			Paar
Sprinzgasse	Spr97			py	Paar
Walchen	HA1	cp	po		Paar
Walchen	HS1	cp			Paar
Walchen	WA2	cp	po	py	Onuk
Walchen	WA3	cp	po		Onuk
Walchen	WA4	cp	po		Onuk
Walchen	WA6	cp			Onuk
Walchen	Wa8	cp	po	py	Onuk
Walchen	WA11	cp		py	Onuk
Walchen	WA12		po	py	Onuk
Walchen	WA14	cp	po	py	Onuk
Walchen	WA15	cp	po	py	Onuk
Walchen	WA16	cp		py	Onuk
Walchen	WA18	cp	po		Onuk

Anhang 2: Kompilation der Untersuchungsergebnisse und
Einbindung in den regionalgeologischen Rahmen unter
Verwendung von Literaturdaten