

Die Pb-Zn-F-Mineralisationen in der Umgebung von Evaporiten der Nördlichen Kalkalpen, Österreich — Herkunft und Zusammensetzung der fluiden Phase

Pb-Zn-F-mineralizations in the vicinity
of evaporites in the Northern Calcareous Alps,
Austria – origin and composition of fluids

GÖTZINGER, M. A. & GRUM, W.

mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

Schlüsselwörter:

Nördliche Kalkalpen

Evaporite

Pb-Zn-F-Mineralie

Fluid Inclusions

Sr-Isotope

Keywords:

Northern Calcareous Alps

Evaporites

Pb-Zn-F-minerals

Fluid inclusions

Sr-isotopes

Adressen der Autoren:

Addresses of the authors:

Ass. Prof. Dr. Michael Götzinger

Institut für Mineralogie und Kristallographie
der Universität Wien

Dr. Karl Lueger Ring 1, A-1010 Wien

Mag. Walter Grum

Labor für Geochronologie,

BVFA Arsenal, Objekt 214,

Franz Grill Straße 9, A-1030 Wien

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung, Abstract	49
1. Einleitung	49
2. Die Evaporite	49
3. Die Mineralisationen	50
4. EDX-Analysen der Erze	51
5. Flüssigkeitseinschlüsse in den Fluoriten	52
6. Sr-Isotope	54
7. Zur Entstehung der Mineralisationen	55
8. Literatur	55

Contents

Zusammenfassung, Abstract	49
1. Introduction	49
2. Evaporites	49
3. Mineralizations	50
4. EDS-analyses of ores	51
5. Fluid inclusions in fluorites	52
6. Sr-isotopes	54
7. Formation of the mineralizations	55
8. References	55

Zusammenfassung

Hydrothermale Bleiglanz-, Zinkblende- und Fluoritmineralisationen (in den Gutensteiner Schichten, Anis/Mitteltrias) treten in tektonisch beanspruchten Zonen in der Nähe von Evaporiten auf. Diese Vererzungen wurden im Zuge der abklingenden kretazischen Metamorphose gebildet. Mittels EDX-Analysen konnten in Kluftdolomiten und Bleiglanz wenige Zehntel Gew.% Cl bzw. Cl und Ca, was auf einen nicht unerheblichen CaCl_2 -Gehalt in den Flüssigkeitseinschlüssen (FI) hinweist, nachgewiesen werden. Die Fluorite enthalten mehrere Populationen von FI. Die primären Einschlüsse sind durch hohe Salinitäten (NaCl , CaCl_2 , KCl) und Homogenisierungstemperaturen um 325°C charakterisiert. Die hohen Salinitäten (hauptsächlich NaCl) der mineralisierenden Lösungen und das Auftreten der Vererzungen in der Umgebung permischer Evaporite lassen vermuten, daß diese Evaporite die primäre Quelle für die mineralisierenden Lösungen darstellen. Dies deshalb, weil im Zuge der kretazischen Überprägung durch die Umwandlung von Gips in Anhydrit beträchtliche Mengen an Wasser freigesetzt wurden. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von Fluoriten, Calciten und Nebengestein sind mit den Meerwasser-Isotopenzusammensetzungen der entsprechenden erdgeschichtlichen Epoche korrelierbar. Die mineralisierenden Lösungen können daher entweder direkt aus dem Nebengestein hergeleitet werden, oder die mineralisierenden Lösungen nahmen im Zuge eines Laugungsprozesses das Isotopenverhältnis des Nebengesteins an. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Laugung des Fluorits aus dem Nebengestein. Diese Mineralisationen sind ein Beispiel intraformationaler Lagerstättenbildung.

Abstract

Hydrothermal galena, sphalerite and fluorite mineralizations (in Gutenstein Strata, Anis/Mid Triassic) occur in tectonic zones near evaporites. These mineralizations were formed during anchizonal (cretaceous) metamorphism. EDS-analyses of dolomite and galena show a few tenth of percents of Cl resp. Cl and Ca, indicating CaCl_2 in fluid inclusions (FI). Fluorites contain some populations of FI. Primary inclusions are characterized by high salinity (NaCl , CaCl_2 , KCl) and homogenization temperatures of about 325°C . The high salinity of the mineralizing fluids and the occurrence of fluorite only in the vicinity of evaporites indicate that these evaporitic bodies are a primary fluid source especially due to the transformation of gypsum into anhydrite during anchizonal metamorphism releasing great amounts of water. Fluorites, calcites and host rocks show $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -ratios which are similar to the isotopic

composition of Mid Triassic seawater. Therefore the mineralizing fluids are either directly derived from the host rocks or fluids penetrating through the host rocks have gained isotopic equilibrium before precipitating fluorite. This gives strong evidence for the leaching of fluorite and also ore minerals from the host rocks. These mineralizations are examples for intraformational ore deposition.

1. Einleitung

In den Nördlichen Kalkalpen, speziell zwischen Salzburg und Wien, sind eine Reihe von Bleiglanz-Zinkblende-Fluoritmineralisationen bekannt, die in tektonisch beanspruchten Zonen (häufig an Deckengrenzen) in der Nähe oberpermischer Evaporite, besonders im Bereich bituminöser Gutensteiner Schichten (Anis, Mitteltrias) auftreten. Über die Mineralogie dieser Vorkommen liegen schon Arbeiten vor (GÖTZINGER & WEINKE, 1984; GÖTZINGER, 1985b), über die geologische Situation finden sich Hinweise bei CERNY (1989). Es handelt sich dabei um intraformationale Lagerstättenbildungen (GÖTZINGER, 1991). Die Trägergesteine sind anchizonal überprägt (GÖTZINGER, 1985b; KRALIK et al., 1987).

In der Abb. 1 sind die wesentlichen Vorkommen sowie die Lage der Evaporite eingezeichnet.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Zusammensetzung und Herkunft der mineralisierenden Wässer.

2. Die Evaporite

An der Basis der Nördlichen Kalkalpen sind sowohl oberpermische als auch anisische Evaporite (Gips \pm Anhydrit, stellenweise Haselgebirge) unterscheidbar: Erstere sind häufig rötlich gefärbt, die charakteristischen Schwefelisotopenwerte $\delta^{34}\text{S}$ (in ‰ CDT) sind $+11,6 \pm 1,09$ ($n = 179$), zweite sind meist grau (gebändert), der mittlere $\delta^{34}\text{S}$ -Wert liegt bei $+25,3 \pm 1,78$ ($n = 44$), nach SPÖTL (1988). Die meisten großen Gipsstöcke (MOSER, 1992) enthalten einen Anhydritkern, dessen Entstehung durch die anchizonale Überprägung bzw. durch den Überlagerungsdruck erklärbar ist. Bei der vollständigen Dehydratisierung von Gips werden 20,93 Gew. % Wasser frei, die durch das Umgebungsgestein bzw. entlang von Klüften abgepreßt werden (bei einer Gipslagerstätte von 1 Mio. t sind das knapp 210.000 t Wasser). In einzelnen Evaporiten stecken Späne von grünen Chloritquarziten, in denen deutlich bis 2cm^3 große Hohlformen, im Aussehen vergleichbar denen von Tonwürfelsalz, vorkommen. Diese Hohlformen enthalten Goethit-Pseudomorphosen nach Ankerit, wenig Aragonit und winzige Quarzkristallrasen. Das sehr wahrscheinlich ehemals vorhandene Steinsalz wurde ausgelaugt.

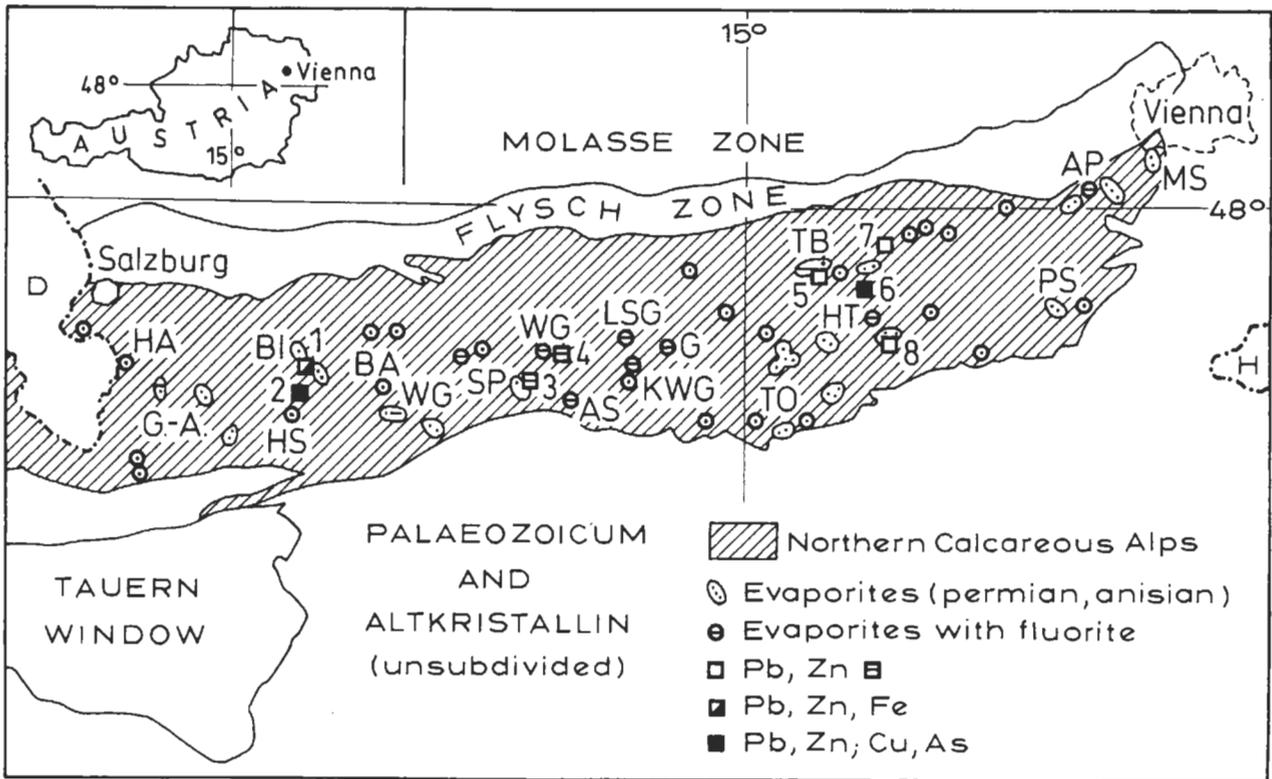


Abb. 1: Lage permischer und anisischer Evaporite und einzelner Mineralisationen in den Nördlichen Kalkalpen zwischen Salzburg und Wien.

Fig. 1: Sketch map of Permian and Anisian evaporites and of some mineralizations in the Northern Calcareous Alps between Salzburg and Vienna.

EVAPORITE (v. W n. E): HA = Hallein, G-A = Golling-Abtenau, BI = Bad Ischl, HS = Hallstatt, BA =

Bad Aussee, WG = Wienern/Grundlsee, HH = Hutterer Höß/Hinterstoder, SP = Spital am Pyhrn, WGA = Windischgarsten, AS = Admont/Schildmauer, LSG = Laussa/St. Gallen, KWG = Kaswassergr./Gr. Reifling, G = Gams/Hieflau, TO = Tragöb/Oberort, TB = Trübenbach/Ötscher, HT = Halltal/Mariazell, PS = Puchberg/Schneeberg, AP = Alland-Preinsfeld, MS = Mödling-Seegrube;

MINERALISATIONEN: 1 = Reinfalzalpe, 2 = Arikogel N Hallstatt, 3 = Fuchsalpe-Bosruck, 4 = Dambachtal-Hengstpaß, 5 = Arzriedel/Trübenbach, 6 = Annaberg-Hocheck, 7 = Schwarzenberg/Türnitz, 8 = Kohlanger/Frein.

Diese Möglichkeit der Herkunft mineralisierender Wasser ist jedoch nicht die einzige. Sowohl bei der Kompaktion von kalkig-mergeligen Sedimenten, als auch bei der für anchizonale Überprägung typischen Reaktion $1 \text{ Kaolinit} + 2 \text{ Quarz} = 1 \text{ Pyrophyllit} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ (THOMPSON, 1970) wird Wasser frei.

3. Die Mineralisationen

Nach GÖTZINGER (1985a) können innerhalb der Gutensteiner Schichten folgende Mineralisationstypen unterschieden werden:

- a: Bleiglanz, Zinkblende, Fluorit, Cölestin feinkörnig-dispers in meist bituminösen Sedimentbereichen, stellenweise mit (Framboïd-)Pyrit;
- b: Bleiglanz, Zinkblende, Fluorit, Cölestin kluftgebunden mit Calcit und Dolomit in Kalken und

Dolomitierungs-zonen meist in der Nähe von Evaporiten;

- c: Tennantit, Kupferkies, Cuprit, Azurit, Malachit in Dolomitierungs-zonen, meist kluftgebunden, zusammen mit Bleiglanz (\pm Zinkblende) nicht notwendigerweise cogenetisch (bisher zwei Vorkommen bekannt: Arikogel bei Hallstatt, OÖ.; Pöllan bei Paternion, Ktn.);
- d: Ged. Silber, Akanthit, Proustit, Ag-Tennantit, Cerussit, Smithonit in sandigen Dolomiten (bisher nur in Annaberg, NÖ.);
- e: Auripigment, Realgar, Calcit und Spuren Fluorit kluftgebunden im Muschelkalk (bisher nur im Bereich Stein bei Dellach/Drau, Ktn., spurenweise auch in salinarem Magnesit);

f: Eisenreiche Magnesite in salinarem Milieu (Typ Hall in Tirol und Kaswassergraben, Stmk; möglicherweise auch Diegrub, Sbg. – vgl. dazu BERAN, 1985; SPÖTL, 1989).

Der Mineralisationstyp **a** ist syndimentärer Entstehung, teilweise extrem feinkörnig und häufig an stark bituminöse Partien der Gutensteiner (Basis)Schichten gebunden. Die Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt einer fein dispersen Fluoritanreicherung, wobei die F-Gehalte dieses Karbonatgesteins bei 3000 ppm liegen (das entspricht etwa 0,6 Gew.% CaF_2 im Gestein). Die durchschnittlichen F-Gehalte in Kalksteinen bewegen sich um 220 ppm (KORITNIG, 1951), in Mergeln um 800 ppm (FLEISCHER & ROBINSON, 1963). Die F-Gehalte des Meerwassers liegen unter 1 ppm (BEWERS, 1971), in Evaporiten meist unter 100 ppm (KORITNIG, 1951). Eine Voranreicherung ist daher notwendig. Die Herkunft von Pb, Zn und F wird aus der Abtragung variszischer Gesteine angenommen (KÖPPEL & SCHROLL, 1985).

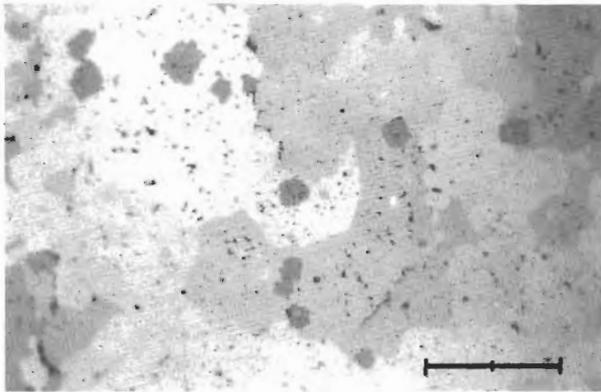


Abb. 2: Feinkörniger Fluorit (dunkelgrau) in Gutensteiner Basisschichten aus dem Mitteltriasprofil von Trübenbach/Ötscher (NÖ.). Die Balkenlänge entspricht 0,1 mm. Die dunklen Punkte sind Einschlüsse organischer Substanzen in sparitischem Dolomit und im Fluorit. Auflichtbild.

Fig. 2: Finegrained fluorite (darkgrey) in Gutenstein Basal Strata from the Mid-Triassic profile near Trübenbach/Ötscher (Lower Austria). The length of the line equals to 0.1 mm. Dark dots are inclusions of organic matter in sparitic dolomit and in fluorite. Reflect light foto.

Die Mineralisationen des Typs **b** sind durch Mobilisation aus **a** hervorgegangen (vgl. dazu auch die C- und O-Isotopenergebnisse von GÖTZINGER & PAPESCH, 1989). Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit beziehen sich speziell auf den Typ **b**:

Sehr charakteristische Vorkommen sind Laussa-Platzl bei Altenmarkt/St. Gallen (Stmk.), mehrere Vorkommen im Dambachtal (OÖ.) sowie bei Hinterstoder (OÖ.; WALLENTA & GÖTZINGER, 1985) und das Vorkommen Arzriedel bei Trübenbach/Ötscher (NÖ.; HAGENGUTH et al., 1982). Die Abb. 3 zeigt die Kluftgebundenheit der Fluoritmineralisation in Handstückdimension, wobei unterschiedliche Kluftgenerationen unterscheidbar sind. Die Abb. 4a und 4b zeigen ein Detail aus einer nur 0,4 mm dünnen Kluft: Die Fluoritkristallisation setzt in der Regel am Kreuzungspunkt mit Stylolithen ein. Eine Erklärung liegt möglicherweise in dem Vorhandensein organischer Substanzen u./o. F-haltiger Tonminerale.

Zusammen mit Fluorit treten in den Klüften Bleiglanz und hellbraune Zinkblende auf, wobei der Bleiglanz in der Regel mengenmäßig überwiegt.

4. EDX-Analysen der Erze

Mit energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX), gekoppelt an ein Rasterelektronenmikroskop (REM) können ca. $10 \times 10 \mu\text{m}$ kleine Oberflächenausschnitte (mit der jeweiligen Tiefeninformation) auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht werden. Es sind Elementgehalte bis etwa 0,05 Gew.% detektierbar. Durch systembedingte Linienüberlagerungen (Simultanmethode) können jedoch bei bestimmten Hauptelementpaaren in der qualitativen Auswertung Schwierigkeiten auftreten (z.B.: Na/Zn, Si/Pb, S/Pb, Ti/Ba). Spurenelemente sind kaum erfassbar.

Vorkommen Arzriedel bei Trübenbach/Ötscher (NÖ.):

Die Bleiglanz-Zinkblende-Vererzung tritt in Dolomitierungs-zonen der Gutensteiner Schichten auf. Die Dolomite sind spätig weiß bis gelblich, die Fe-Gehalte schwanken zwischen $\leq 0,1$ und 0,5 Gew.%. In der spätigen Grundmasse „schwimmen“ auch idiomorphe Dolomitkristalle (im Zehntelmillimeterbereich) mit der gleichen Zusammensetzung (Mn wurde nicht gefunden). Wesentlich sind allerdings die signifikant detektierbaren Cl-Gehalte von wenigen Zehntel Gew.%, wobei Na nicht festgestellt werden konnte. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen handelt es sich dabei um fein verteilte Flüssigkeitseinschlüsse (meist unter $1 \mu\text{m}$ Größe), die in Karbonatmineralen häufig anzutreffen sind. Als dazugehöriges Kation ist Ca zu vermuten, in Dolomit jedoch nicht zuordenbar. Im Bleiglanz wurden wiederholt Cl- und Ca-Gehalte von wenigen Zehntel Gew.% festgestellt, wobei allerdings die Korrelation schwankend ist. Weitere Fremdelemente konnten in den derben Kristallaggregaten nicht gefunden werden, auch keine silberhaltigen Fremdminerale. Randlich sind manche Bleiglanze in Cerussit umgewandelt, Hinweise auf geringe Men-

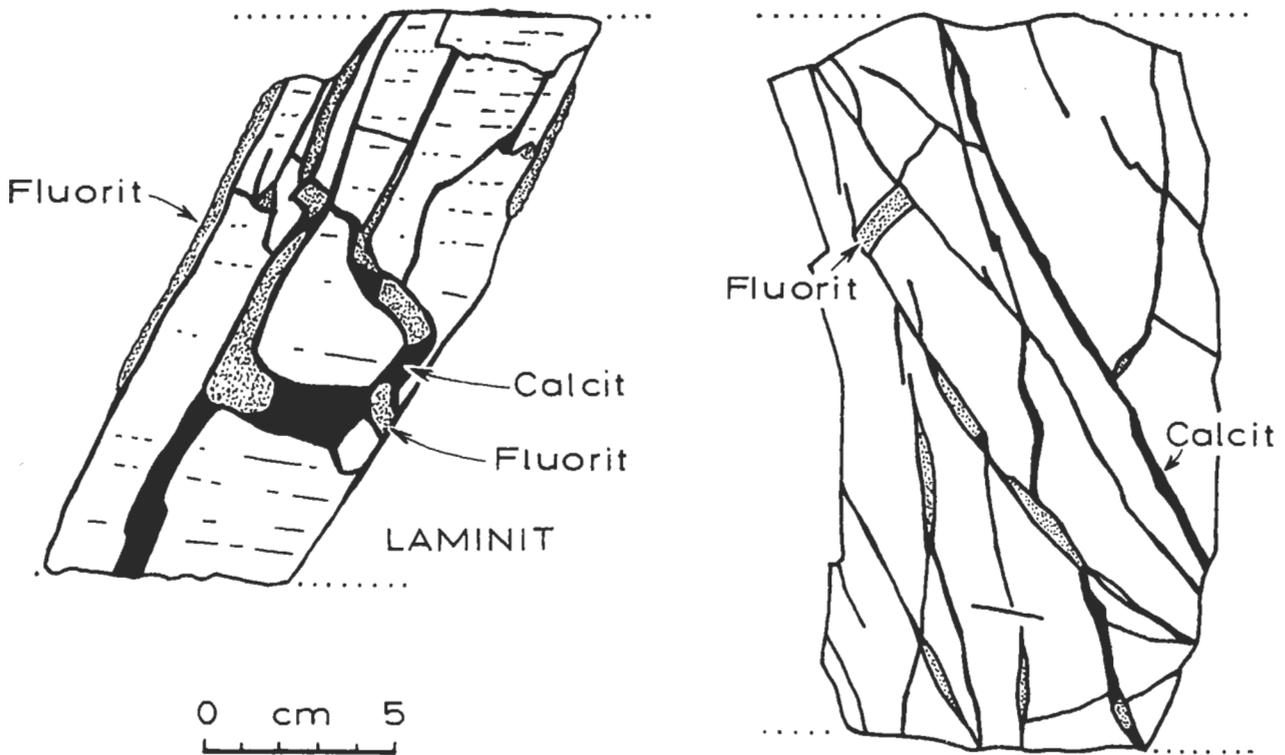


Abb. 3: Fluorit und Calcit in Klüften von Gutensteiner Kalk, Laussa-Platzl bei Altenmarkt/St. Gallen (Stmk.). Zeichnung nach Handstücken. Klüftfüllung Calcit: schwarz; Fluorit in Klüften: gepunktet.

Fig. 3: Fluorite and calcite in clefts in Gutenstein Strata, Laussa-Platzl near Altenmarkt/St. Gallen (Styria). Drawings after hand specimens. Cleft filling calcite: black; fluorite in clefts: dotted area.

gen *Anglesit* bestehen. Die hellbraune bis fast farblose *Zinkblende* weist in der Regel Zonarbau auf, die Mitte ist praktisch Fe-frei ($\leq 0,1$ Gew. %), randlich sind wenige Zehntel Gew.% Fe vorhanden. Weitere Fremdelemente sind nicht feststellbar. Im Sekundärmineral-Bereich (kavernös verwitterte Dolomit- und Erzpartien) tritt *Smithonit* auf, wobei hier häufig Cu und Fe (nach Kupferkies ?, Limonit nach Pyrit ?), sowie K, (Mg), Al und Si (Tonminerale, Illit, Chlorit ?) nachweisbar sind. *Baryt* ist selten. Stellenweise nachweisbare Ti-Gehalte könnten von *Rutil* (?) stammen, der beispielsweise in den Fluoritklüften der Laussa dünne, aber bis 10 mm lange Nadeln bildet.

Vorkommen Dambachtal W Hengstpaß (OÖ.):
In diesem Bereich treten an mehreren Stellen Klüftmineralisationen in den Gutensteiner Schichten auf, die in den letzten Jahren sehr schöne Fluoritkristalle (mit der Fundortbezeichnung „Hengstpaß“) geliefert haben. Erzminerale treten hier untergeordnet auf. Die karbonatische Klüftfüllung besteht aus *Dolomit* und *Calcit*; in beiden sind wenige Zehntel Gew.% Fe feststellbar, in ersterem auch Cl. Der nichtkarbonatische Anteil der Klüftfüllung besteht aus violettem Fluorit (sehr ähnlich dem Vorkommen Laussa-Platzl; siehe GÖTZINGER & WEINKE, 1984).

Stellenweise treten eingewachsene Kristallaggregate von *Bleiglanz* auf. Auch hier sind eindeutig geringe Gehalte von Cl und Ca detektierbar, weitere Fremdelemente jedoch nicht. Im Unterschied zum erstgenannten Vorkommen tritt fast farblose *Zinkblende* innerhalb der Kluft nur sehr selten auf, häufiger jedoch im unmittelbar anschließenden Sedimentgestein zusammen mit *Framboïdpyrit* und sehr kleinen idiomorphen Quarzen. In dieser *Zinkblende* konnte mit EDX-Analytik kein Fremdelement gefunden werden.

Die wesentlichen Ergebnisse zur Fluidproblematik sind in beiden Vorkommen der Nachweis von wenigen Zehntel Gew.% Cl in Dolomit und *Bleiglanz* sowie Ca in gleicher Größenordnung im *Bleiglanz*, die auf CaCl_2 -Gehalte in den FI zurückzuführen sind. Demgegenüber sind in den FI der Fluorite noch weitere Inhaltsstoffe feststellbar.

5. Flüssigkeitseinschlüsse in den Fluoriten

Bezüglich der Grundinformation über Einschlüsse in Mineralen wird auf die spezielle Fachliteratur verwiesen (z.B. ROEDDER, 1984). Eine einfache Ein-

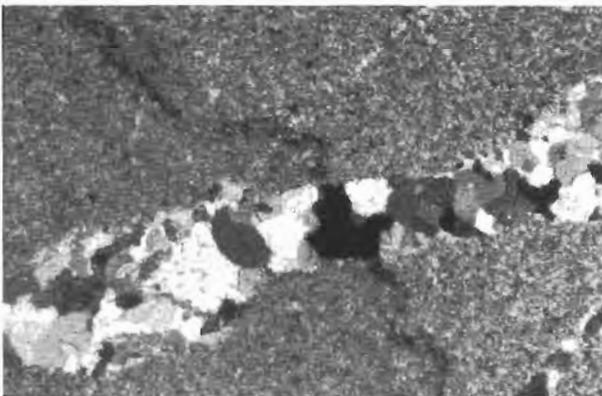
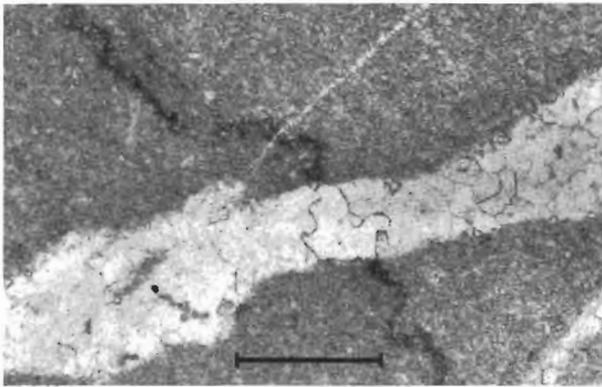


Abb. 4a: Fluorit in Calcitkluft, Gutensteiner Kalk, Laussa-Platzl. Die Balkenlänge entspricht 0,5 mm. Die Fluoritkristallisation erfolgte am Kreuzungspunkt der mineralisierten Kluft und einem Stylolith.

4b: Gleiches Bild, gekreuzte Polarisatoren (Fluorit: schwarz).

Fig. 4a: Fluorite in calcite-cleft, Gutenstein Strata, Laussa-Platzl. The length of the line equals to 0.5 mm. The crystallization of fluorite is situated at the crossing of a mineralised cleft and a stylolite.

4b: Same picture, crossed nicols (fluorite: black).

führung mit Literaturübersicht gibt GÖTZINGER (1992).

In den Fluoriten der Typlokalität Laussa-Platzl lassen sich bisher vier hauptsächliche Einschlußpopulationen (Flüssigkeitseinschlüsse, bzw. Fluid Inclusions, FI) unterscheiden (Abb. 5):

Primäre Einschlüsse treten in isolierten Gruppen auf und enthalten eine konzentrierte NaCl (+CaCl₂ und Spuren KCl) Lösung, einen Steinsalzkristall, einen sehr kleinen Calcitkristall (Nachweise mit REM+EDX), ein winziges organisches Körperchen (Nachweis organischer Substanzen im Fluorit mittels Infrarot-Spektroskopie; GÖTZINGER, 1990) und eine Gasblase (mit geringem Methananteil). Die

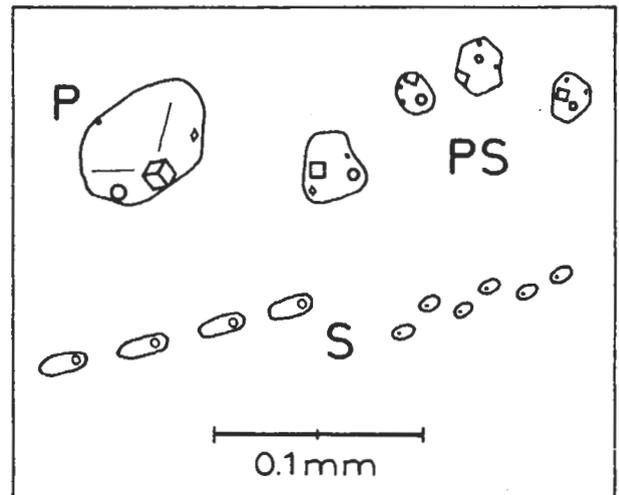


Abb. 5: Flüssigkeitseinschlüsse in Fluorit, Laussa-Platzl. Zeichnung nach mehreren Fotos. Die Balkenlänge beträgt 0,1 mm. Dargestellt sind ein primärer Einschluß (P), eine Reihe pseudosekundärer (PS) und zwei Populationen sekundärer Einschlüsse (S).

Fig. 5: Fluid inclusions in fluorite, Laussa-Platzl. Drawings after some photographs. The length of the line equals to 0,1mm. One primary fluid inclusion (P), a trail of pseudosecondary inclusions (PS) and two populations of secondary inclusions (S) are shown.

Gesamtsalinität, ermittelt durch kryometrische Messungen, beträgt etwa 34 Gew.% NaCl_(äquiv.). Die Homogenisierungstemperaturen (T_h) der Totalhomogenisierung in die Flüssigphase liegen zwischen 270 und 360°C bei bimodaler Verteilung: ein Maximum bei 270°C, ein zweites bei 325°C ($n = 111$). Diese T_h -Werte entsprechen der minimalen Bildungstemperatur und zeigen damit ebenfalls eine deutliche anchizonale Überprägung der Gesteine an.

Pseudosekundäre Einschlüsse bilden kürzere FI-Flächen, sind oft polyfacettiert und enthalten eine ebenfalls konzentrierte wäßrige Lösung, ebenfalls einen Steinsalzkristall, ein winziges Pünktchen organischer Substanz und eine Gasblase. Die Homogenisierung erfolgt zwischen 260 und 340°C mit einem Maximum bei 295°C ($n = 129$). Das Vorliegen dieser Einschlüsse mit ähnlichen Inhaltsstoffen wie in den primären FI deutet auf tektonische Bewegungen während des Fluoritwachstums hin.

Sekundäre Einschlüsse sind immer in Reihen (Flächen) angeordnet; es gibt sie in mehreren Populationen, zwei häufige seien hier herausgegriffen: Beide enthalten nur eine wäßrige Lösung und eine Gasblase, zeigen jedoch unterschiedliche Füllungsgrade. Dementsprechend weisen sie auch unterschiedliche T_h -Werte auf, nämlich je ein Maximum

Tabelle 1: Zusammenfassende Darstellung der gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse, der Sr- und Rb-Gehalte und der für ein Alter von 100 Ma berechneten Isotopenverhältnisse.

Table 1: Summarized plot of the measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -isotope ratios, of the Sr- and Rb-contents and of the isotope ratios calculated on an age of 100 ma.

Probe	Gestein	Fundort	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ korr.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 100 Ma	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Sr (ppm)	Rb (ppm)
LP-3/1	Fluorit (violett)	Laussa	0,70929±0,00018	0,70895	0,237	30	2
LP-3/2	Calcit (Gangart)	Laussa	0,70847±0,00005	0,70846	0,006	531	1
LP-3/3	Calcit-Mobilisat aus Gutensteiner Dolomit	Laussa	0,70834±0,00009	—	—	—	—
LP-3/4	Gutensteiner Dolomit	Laussa	0,70833±0,00007	0,70822	0,075	161	4
L-1	Fluorit (farblos)	Laussa	0,70846±0,00007	0,70832	0,044	24	0,4
FLG-1/1	Fluorit (hellviolett)	Mooseck	0,70766±0,00011	0,70704	0,429	18	3
FLG-1/2	Fluorit (farblos)	Mooseck	0,70718±0,00009	0,70695	0,16	18	1

bei 270°C (n = 35) sowie bei 225°C (n = 45).

Diese FI-Populationen unterschiedlicher Bildungstemperaturen dokumentieren das anhaltende Fluoritwachstum in den Klüften während der letzten Abkühlungsphase der karbonatischen Trägergesteine. Die relativ hohe Salinität erklärt auch die erhöhte Löslichkeit und Transportierbarkeit der Fluoritsubstanz (vgl. STRÜBEL, 1965) sowie die mögliche Herkunft der Wässer bzw. die Anreicherung mit NaCl (vgl. die Hohlformen nach Tonwürfelsalz).

6. Sr-Isotope

Die Untersuchung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse kann, wie in zahlreichen Beispielen gezeigt wurde (z.B. GRUM et al., dieser Band), Aufschlüsse über die Herkunft von mineralisierenden Lösungen geben. Wie die Flüssigkeitseinschlußuntersuchungen zeigen, wurden die Fluorite des Mineralisationstyps b aus NaCl (\pm CaCl₂) reichen, wäßrigen Lösungen ausgeschieden, wobei der NaCl-Gehalt aus den permischen Evaporiten stammen dürfte. Die Lösungen wurden im Zuge der kretazischen Metamorphose freigesetzt. Die Frage nach der Herkunft dieser Lösungen und ob die Gutensteiner Schichten tatsächlich gelautet wurden, ist für das Verständnis der Entstehung der Fluoritmineralisation (\pm Bleiglanz, Zinkblende) von großer Bedeutung.

Methodik:

Der Aufschluß der Proben erfolgte mit Flußsäure. Die Sr- und Rb-Gehalte wurden mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt, wobei der Spike bereits vor dem Gesteinsaufschluß beigemischt wurde. Die Messungen wurden auf einem ALDERMASTON MAT 30 Festkörpermassenspektrometer durchgeführt. Laufend am Gerät durchgeführte Eichmessungen (NBS 987; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0,71024) ergaben einen Durchschnittswert von 0,71013 \pm 0,00005.

Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse wurden daher alle um 0,00011 nach oben korrigiert.

Meßergebnisse:

Sieben Proben wurden auf ihre Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Dabei handelt es sich um Proben aus den Fluoritvorkommen Laussa-Platzl (LP) und Mooseck/Golling (Sbg., in permischen Evaporiten): Handstück LP-3 besteht aus violetter Fluorit (LP-3/1), Calcit (LP-3/2), diskordantem Calcit-Mobilisat aus dem Nebengestein (LP-3/3) und Gutensteiner Dolomit (LP-3/4). Zusätzlich wurde eine farblose Fluoritprobe von Laussa (L-1) analysiert. Zwei violette Fluoritproben in grauem Anhydrit (FLG-1/1 und FLG-1/2) stammen aus der Gipslagerstätte Mooseck. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle Proben außer den Calciten weisen Rb/Sr-Verhältnisse auf, bei denen zu erwarten war, daß es durch den kontinuierlichen Rb-Zerfall zu ^{87}Sr zu einer deutlichen Veränderung der ursprünglichen Sr-Isotopenverhältnisse gekommen ist. Daher wurden die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Proben für ein angenommenes Bildungsalter der Fluorite von 100 Ma berechnet (siehe Tab. 1) und ausschließlich diese Werte für die weiteren Ausführungen herangezogen.

Die Fluoritproben von Laussa und Mooseck lassen sich deutlich unterscheiden. Die Werte für die Fluorite von Mooseck (FLG-1/1: 0,70704, FLG-1/2: 0,70695) entsprechen weitgehend der Meerwasserisotopenzusammensetzung des Perm (BURKE et al., 1982). Ebenso liegt das Isotopenverhältnis des Fluorits L-1 (0,70832) nahe dem Wert des Gutensteiner Dolomits (LP-3/4: 0,70822). Nur das Isotopenverhältnis von LP-3/1 (0,70895) ist gegenüber dem Nebengestein etwas erhöht.

Interpretation:

Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Pro-

Tabelle 1: Zusammenfassende Darstellung der gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse, der Sr- und Rb-Gehalte und der für ein Alter von 100 Ma berechneten Isotopenverhältnisse.

Table 1: Summarized plot of the measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -isotope ratios, of the Sr- and Rb-contents and of the isotope ratios calculated on an age of 100 ma.

Probe	Gestein	Fundort	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ korr.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 100 Ma	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Sr (ppm)	Rb (ppm)
LP-3/1	Fluorit (violett)	Laussa	0,70929±0,00018	0,70895	0,237	30	2
LP-3/2	Calcit (Gangart)	Laussa	0,70847±0,00005	0,70846	0,006	531	1
LP-3/3	Calcit-Mobilisat aus Gutensteiner Dolomit	Laussa	0,70834±0,00009	—	—	—	—
LP-3/4	Gutensteiner Dolomit	Laussa	0,70833±0,00007	0,70822	0,075	161	4
L-1	Fluorit (farblos)	Laussa	0,70846±0,00007	0,70832	0,044	24	0,4
FLG-1/1	Fluorit (hellviolett)	Mooseck	0,70766±0,00011	0,70704	0,429	18	3
FLG-1/2	Fluorit (farblos)	Mooseck	0,70718±0,00009	0,70695	0,16	18	1

bei 270°C (n = 35) sowie bei 225°C (n = 45).

Diese FI-Populationen unterschiedlicher Bildungstemperaturen dokumentieren das anhaltende Fluoritwachstum in den Klüften während der letzten Abkühlungsphase der karbonatischen Trägergesteine. Die relativ hohe Salinität erklärt auch die erhöhte Löslichkeit und Transportierbarkeit der Fluoritsubstanz (vgl. STRÜBEL, 1965) sowie die mögliche Herkunft der Wässer bzw. die Anreicherung mit NaCl (vgl. die Hohlformen nach Tonwürfelsalz).

6. Sr-Isotope

Die Untersuchung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse kann, wie in zahlreichen Beispielen gezeigt wurde (z.B. GRUM et al., dieser Band), Aufschlüsse über die Herkunft von mineralisierenden Lösungen geben. Wie die Flüssigkeitseinschlußuntersuchungen zeigen, wurden die Fluorite des Mineralisationstyps b aus NaCl (\pm CaCl₂) reichen, wäßrigen Lösungen ausgeschieden, wobei der NaCl-Gehalt aus den permischen Evaporiten stammen dürfte. Die Lösungen wurden im Zuge der kretazischen Metamorphose freigesetzt. Die Frage nach der Herkunft dieser Lösungen und ob die Gutensteiner Schichten tatsächlich gelaugt wurden, ist für das Verständnis der Entstehung der Fluoritmineralisation (\pm Bleiglanz, Zinkblende) von großer Bedeutung.

Methodik:

Der Aufschluß der Proben erfolgte mit Flußsäure. Die Sr- und Rb-Gehalte wurden mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt, wobei der Spike bereits vor dem Gesteinsaufschluß beigemischt wurde. Die Messungen wurden auf einem ALDERMASTON MAT 30 Festkörpermassenspektrometer durchgeführt. Laufend am Gerät durchgeführte Eichmessungen (NBS 987; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0,71024) ergaben einen Durchschnittswert von 0,71013 \pm 0,00005.

Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse wurden daher alle um 0,00011 nach oben korrigiert.

Meßergebnisse:

Sieben Proben wurden auf ihre Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Dabei handelt es sich um Proben aus den Fluoritvorkommen Laussa-Platzl (LP) und Mooseck/Golling (Sbg., in permischen Evaporiten): Handstück LP-3 besteht aus violetter Fluorit (LP-3/1), Calcit (LP-3/2), diskordantem Calcit-Mobilisat aus dem Nebengestein (LP-3/3) und Gutensteiner Dolomit (LP-3/4). Zusätzlich wurde eine farblose Fluoritprobe von Laussa (L-1) analysiert. Zwei violette Fluoritproben in grauem Anhydrit (FLG-1/1 und FLG-1/2) stammen aus der Gipslagerstätte Mooseck. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle Proben außer den Calciten weisen Rb/Sr-Verhältnisse auf, bei denen zu erwarten war, daß es durch den kontinuierlichen Rb-Zerfall zu ^{87}Sr zu einer deutlichen Veränderung der ursprünglichen Sr-Isotopenverhältnisse gekommen ist. Daher wurden die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der Proben für ein angenommenes Bildungsalter der Fluorite von 100 Ma berechnet (siehe Tab. 1) und ausschließlich diese Werte für die weiteren Ausführungen herangezogen.

Die Fluoritproben von Laussa und Mooseck lassen sich deutlich unterscheiden. Die Werte für die Fluorite von Mooseck (FLG-1/1: 0,70704, FLG-1/2: 0,70695) entsprechen weitgehend der Meerwasserisotopenzusammensetzung des Perm (BURKE et al., 1982). Ebenso liegt das Isotopenverhältnis des Fluorits L-1 (0,70832) nahe dem Wert des Gutensteiner Dolomits (LP-3/4: 0,70822). Nur das Isotopenverhältnis von LP-3/1 (0,70895) ist gegenüber dem Nebengestein etwas erhöht.

Interpretation:

Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Pro-

ben (ausgenommen LP-3/1) sind unter Berücksichtigung des kontinuierlichen Rb-Zerfalles weitgehend mit den Meerwasser-Isotopenzusammensetzungen der entsprechenden erdgeschichtlichen Epochen korrelierbar (BURKE et al., 1982). Die mineralisierenden Lösungen müssen also vor der Ausfällung des Fluorits mit dem jeweiligen Nebengestein ausgetauscht haben bzw. direkt aus diesem abgeleitet werden. Dies unterstützt die Ansicht, wonach die Fluorite aus den Nebengesteinen gelaugt wurden. Der erhöhte Wert der Probe LP-3/1 könnte zurückzuführen sein auf:

1. Laugung von ^{87}Sr -reichen Partien in Gutensteiner Schichten (z.B.: tonreiche Lagen);
2. Einfluß eines Fluids mit höherem Sr-Isotopenverhältnis.

Welche dieser beiden Möglichkeiten zutrifft, läßt sich derzeit nicht klären, zumal noch relativ wenige Meßdaten vorliegen.

Eine mit den Proben FLG-1/1 und FLG-1/2 (Fluorite aus den Evaporiten in Mooseck) gerechnete Zweipunktisochrone ergibt ein Alter von ca. 125 Ma. Für eine fundierte Datierung sind zwei Probenwerte zu wenig. Das berechnete Alter darf aber immerhin als Hinweis gewertet werden, daß die Vererzung Mooseck im Zuge der kretazischen Orogenphase entstanden ist. Ähnliches darf man auch für die übrigen Fluoritmineralisationen dieses Typs in den Nördlichen Kalkalpen erwarten.

7. Zur Entstehung der Mineralisationen

Die bisherigen Ausführungen zeichnen ein deutliches Bild: Wahrscheinlich über Süßwasserzuflüsse aus kristallinen Abtragungsgebieten gelangen u. a. die Elemente Pb, Zn und F in Meeresbereiche, die stellenweise euxinisches Milieu (Faulschlammbildungen mit hohen Anteilen von organischen Substanzen und H_2S) sowie eine reduzierte Sedimentationsrate aufweisen. Hier erfolgt die Ausfällung von Pb und Zn zu PbS und ZnS sowie die Bindung des Fluors (an organische Substanzen ?) bzw. Ausfällung als CaF_2 . Möglicherweise erfolgt während des Diagenestadiums eine erste Umkristallisation. In weiterer Folge gelangen diese Ablagerungen in größere Tiefen, Druck und Temperatur steigen. Aufgrund von Mineralreaktionen werden erhebliche Mengen Wasser frei, die das eventuell noch vorhandene Steinsalz im Bereich der Evaporite weglösen. Diese Wässer mit hoher Salinität bewirken unter dem Einfluß von Druck und Temperatur (kretazische Metamorphose) eine (totale) Umkristallisation der entsprechenden Sedimentgesteine sowie eine selektive Herauslösung von Mineralen. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenzusammensetzung der Fluorite entspricht je-

weils weitgehend der der Nebengesteine. Daher darf man annehmen, daß die mineralisierenden Lösungen vor der Ausfällung des Fluorits mit den Nebengesteinen ausgetauscht haben bzw. direkt aus diesen herleitbar sind. Dies ist ein starker Hinweis auf die Laugung der Fluorite aus den Nebengesteinen. Möglicherweise gibt es in den Fluoriten in den Gutensteiner Schichten auch eine externe ^{87}Sr -reichere Fluidkomponente.

Während der einsetzenden Tektonik öffnen sich Klüfte in den Sedimenten, die mineralisierten Lösungen dringen ein und es kommt zu einem offenbar nur geringen Druckabfall; stellenweise sind auch Kennzeichen von Kochen der Lösungen (boiling) beobachtbar. Es setzt die Kristallisation von Kluftcalcit und Fluorit ein. Im Laufe der weiteren Abkühlung, begleitet von spröder Deformation, erfolgt die weitere Kristallisation. Das Ende der Abkühlung wird durch die Kristallisation von nadeligem Rutil, Gips und gediegen Schwefel gekennzeichnet.

Hebung, Abtragung und das Eindringen von Oberflächenwässern bewirken die Bildung von Sekundärmineralen und den Eintrag in den Verwitterungskreislauf. Am Vergehen dieser überaus interessanten Mineralisationen haben und hatten in den letzten Jahrzehnten bedauerlicherweise auch einige übereifrige Mineraliensammler erheblichen Anteil.

Danksagung

Den sehr kooperativen Mineraliensammlern, Herrn O. Wallenta (Aschach/Steyr) und Herrn Ing. G. König (Gramastetten) danke ich für die Überlassung von Probenmaterial. Der Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung hat die FI-Untersuchungen (Proj. P 6072-GEO) und die Sr-Isotopenuntersuchungen (Proj. P 7805-GEO) in dankenswerter Weise unterstützt.

8. Literatur

- BERAN, A. (1985): Magnesit-Siderit-Mischkristallbildungen als triadische Eisenvererzungen im Raum Abtenau, Salzburg. — Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., **6**, 193–194, Wien.
- BEWERS, J. M. (1971): North Atlantic fluoride profiles. — Deep-See Res. **18**, 237.
- BURKE, W. H., DENISON, R. E., HETHERINGTON, E. A., KOEPNIK, R. B., NELSON, H. F., OTTO, J. B. (1982): Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. — Geology, **10**, 516–519.
- CERNY, I. (1989): Die karbonatgebundenen Blei-Zink-Lagerstätten des alpinen und außeralpinen Mesozoikums – Die Bedeutung ihrer Geologie, Stratigraphie und Faziesgebundenheit für

- Prospektion und Bewertung. — Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., **11**, 5–125, Wien.
- FLEISCHER, M. & ROBINSON, W. O. (1963): Some problems of the geochemistry of fluorine. — [In:] D. M. SHAW (Ed.), *Studies in Analytical Geochemistry*. Univ. of Toronto Press.
- GÖTZINGER, M. A. (1985a): Pb-Zn-Cu-As- und F-Mineralisationen im Anis (Mitteltrias), Nördliche Kalkalpen und Drauzug, Ostösterreich. — *Fortschr. Miner.*, **63**, Bh. 1, 78, Stuttgart.
- (1985b): Mineralisationen in den Gutensteiner Schichten (Anis) in Ostösterreich – Ein Überblick. — *Arch. f. Lagerst.forsch., Geol. B.-A.*, **6**, 183–192, Wien.
- (1990): Determination of aqueous salt solutions in fluid inclusions by infrared investigations. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **1990**, 1–12, Stuttgart.
- (1991): Die Fluoritmineralisationen an der Basis der Nördlichen Kalkalpen als Beispiele für intraformationale Lagerstättenbildung. — *Ber. Deutsche Miner. Ges. (Bh. Europ. J. Miner.)*, **1**, 95 (vol. 3, 1991), Stuttgart.
- (1992): Einschlüsse in Mineralien – eine Mikrowelt, die Aussagen zur Mineralentstehung ermöglicht. — *Schr. Ver. Verbr. naturwiss. Kenntnisse in Wien*, **130/131**, 89–107, Wien.
- & PAPESCH, W. (1989): Carbon and oxygen isotope composition of carbonates accompanying Pb-Zn-Cu-As- and F-mineralizations in Anisian carbonates (Mid Triassic) in the Northern Calcareous Alps and the Drauzug, Austria. — *Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.*, **11**, 155–165, Wien.
- & WEINKE, H. H. (1984): Spurenelementgehalte und Entstehung von Fluoritmineralisationen in den Gutensteiner Schichten (Anis-Mitteltrias), Nördliche Kalkalpen, Österreich. — *TMPM*, **33**, 101–119, Wien.
- GRUM, W., FRIMMEL, H. E., KOLLER, F. (1992): Sr-Isotopendaten zur Genese der Antimonit-Lagerstätte Schlaining (Burgenland). — *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.*, dieser Band.
- HAGENGUTH, G., POBER, E., GÖTZINGER, M. A., LEIN, R. (1982): Beiträge zur Geologie, Mineralogie und Geochemie der Pb/Zn-Vererzungen Annaberg und Schwarzenberg (Niederösterreich). — *Jb. Geol. B.-A.*, **125**, 155–218, Wien.
- KÖPPEL, V. & SCHROLL, E. (1985): Herkunft des Pb der triassischen Pb-Zn-Vererzungen in den Ost- und Südalpen – Resultate bleiisotopengeochemischer Untersuchungen. — *Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.*, **6**, 215–222, Wien.
- KORITNIG, S. (1951): Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1**, 89–116, London.
- KRALIK, M., KRUMM, H., SCHRAMM, M. (1987): Low grade and very low grade metamorphism in the Northern Calcareous Alps and in the Greywacke zone: Illite-crystallinity data and isotopic ages. — [In:] H. W. FLÜGEL & P. FAUPL (Ed.), *Geodynamics of the Eastern Alps*, 164–178, Wien, (F. Deuticke).
- MOSER, P. (1992): Mines and mining in Austria. — *Berg- u. hüttenmänn. Mh.*, **137**, 107–117, Wien.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid Inclusions. — *Rev. in Mineralogy*, **12**, 644 p., Min. Soc. Amer., Blacksburg USA.
- SPÖTL, Ch. (1988): Sedimentologisch-fazielle Analyse tektonisierter Evaporitserien – Eine Fallstudie am Beispiel des Alpenen Haselgebirges (Permoskyth, Nördliche Kalkalpen). — *Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck*, **15**, 59–69, Innsbruck.
- (1989): Complex zoning and resorption in Breunnerite from Hall in Tyrol, Austria: Evidence from back-scattered Electron Microscopy. — *Mineralogy and Petrology*, **40**, 225–233, Wien.
- STRÜBEL, G. (1965): Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Flußpat (CaF₂). — *N. Jb. Miner. Mh.*, **1965**, 83–95, Stuttgart.
- THOMPSON, A. B. (1970): A note on the Kaolinite-Pyrophyllite equilibrium. — *Amer. J. Sci.*, **268**, 454–458, New Haven USA.
- WALLENTA, O. & GÖTZINGER, M. A. (1985): Ein neues Vorkommen flächenreicher Fluorite in den Gutensteiner Schichten, Oberösterreich. — *Mitt. Österr. Min. Ges.*, **130**, 21–26, Wien.