

Mitt. österr. geol. Ges.	78 (1985) Festschrift W. E. Petrascheck	S. 181-191 1 Abb., 2 Tab.	Wien, 11. März 1986
--------------------------	---	------------------------------	---------------------

Beitrag der C- und O-Isotopenanalyse zur Genese ostalpiner Sideritvorkommen

Von E. SCHROLL, W. PAPESCH und P. DOLEZEL *)
1 Abbildung und 2 Tabellen

Zusammenfassung

Eine Auswahl von 49 Proben (Siderite, Magnesite, Karbonatgesteine) wurden massenspektrometrisch auf die Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen untersucht.

Die untersuchten Sideritproben lassen sich in fünf Gruppen gliedern:

- Siderite, nicht metamorphosiert, marin-sedimentär jüngeren Alters, z. B. Porrau.
- Magnesiumsiderite (einschließlich eisenreicher Magnesite) aus dem Salinar (Perm und Untertrias), z. B. Diegrub.
- Siderite aus der östlichen Grauwackenzone und dem Altkristallin, z. B. Erzberg, Hüttenberg.
- Siderite (meist Magnesiumsiderite) aus der westlichen Grauwackenzone, Gangvorkommen karbonen oder permischen Alters, z. B. Mitterberg.
- Siderite aus alpidischen Gangvorkommen im Pennin des Tauernfensters, z. B. Goldzeche.

Die Isotopenverteilung ist durch geologische Faktoren, wie Zeitabhängigkeit, Sedimentfazies, Metamorphose und tektonisches Stockwerk bestimmt. Dabei ist eine Tendenz zur Anreicherung der leichteren Isotopen vom marin-sedimentären Bereich bis zu Gangvorkommen im Pennin festzustellen.

Die Ergebnisse sind in einem $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm im Vergleich zu Literaturdaten dargestellt.

Ferner wird die Isotopenverteilung von triassischen und altpaläozoischen Karbonatgesteinen im Verhältnis zu den Sideriten diskutiert.

Abstract

A selection of 49 samples (siderites, magnesites and carbonatic rocks) are investigated using mass spectroscopy for the determination of carbon and oxygen isotopes.

The siderites can be divided with some exceptions in five groups, showing a tendency of enrichment of lighter carbon and oxygen in the direction to hydrothermal vein deposits:

- siderites marin-sedimentary, strata-bound, non-metamorphized, like Porrau

*) Adresse der Verfasser: Prof. Dr. Erich SCHROLL, Dipl.-Ing. Dr. Wolfgang PAPESCH und Dr. Peter DOLEZEL, Geotechnisches Institut der BVFA-Arsenal, A-1031 Wien - P.O.B. 8.

- magnesio-siderites (up to iron-rich magnesites in the evaporitic facies of Permian and Lower Trias, like Diegrub
- siderites from the Greywacke Zone and from the Eastern Alpine old crystalline complex, strata-bound oftenly, like Erzberg, Hüttenberg, etc.
- siderites from the Western Greywacke Zone, mostly vein occurrences of magnesium-rich iron carbonates of Carbonian or Permian age, like Mitterberg
- siderites of Alpidic veins occurring in the Pennin of the Tauern Window

The isotope composition is determined by geological factors, like time dependency, sedimentary facies, metamorphism and tectonic level.

The results are shown using $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -diagramm in comparison with data of siderites of other provenance and genesis.

Further the isotopic compositions of some Triassic and Old Paleozoic carbonatic rocks are discussed in respect to the investigated siderites.

1. Untersuchungsmethode

Proben von Sideriten oder eisenreichen Magnesiten, sowie 8 Proben karbonatischer Nebengesteine wurden massenspektrometrisch auf die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs untersucht. 50–100 mg/Proben wurden mit 100% Phosphorsäure bei 50° C 48 Stunden lang aufgeschlossen. Der Aufschluß ist bei dieser Reaktionszeit noch nicht vollständig. Dies hat aber keine Auswirkung auf die Isotopenzusammensetzung des entstehenden Kohlendioxids. Für Calciumcarbonate wird die Aufschlußtemperatur auf 25° C erniedrigt. Nach 4 Stunden ist die Probe aufgeschlossen. Die Rohdaten der Massen 45 und 46 wurden zur Eliminierung des Einflusses von ^{17}O in der üblichen Weise nach CRAIG (1957) korrigiert. Alle Endwerte beziehen sich auf den PDB-Standard. Als Laborstandard diente Carrara-Marmor.

Die unterschiedliche Sauerstoffisotopenfraktionierung von Siderit, Kalzit und auch Magnesit bei der Zersetzung mit H_3PO_4 wurde bei dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Interpretation der Meßwerte bleibt davon unbeeinflusst, da die Korrektur in der Nähe des Meßfehlers läge. Der Meßfehler beträgt inklusive Aufbereitung $\pm 0,2\%$. Es wurden fast durchwegs Doppelbestimmungen durchgeführt.

Das Probenmaterial wurde zum Großteil der Aufsammlung von DOLEZEL (1976) entnommen.

2. Auswertung der Daten

Das vorliegende, ausgewählte Probenmaterial soll einen ersten Überblick geben und Trends erkennen lassen. Vom Stand der Statistik mag die Zahl der untersuchten Proben sicherlich nicht befriedigend sein und es wird in der Folge weiterer Untersuchungen, vor allem der größeren Sideritvorkommen bedürfen.

Tabelle 1: Siderite und eisenhaltige Magnesite

Lfd. Nr.	Fundort	Mineralart*)	$\delta^{13}\text{C}\%$ PDB	$\delta^{18}\text{O}\%$ PDB	Proben-Nr. DOLEZEL
<i>Ostalpine Vorkommen</i>					
1	Erzberg, Zauchen N Stmk.	Sideriterz (1,8 Mg, 1,5 Mn, 4,2 Ca)	-4,3	-11,7	Nr. 16
2	Erzberg, Stmk.	Sideriterz	-4,0	-10,7	-
3	Radmer, Stmk.	Sideriterz (1,8 Mg, 2,0 Mn, 1,2 Ca)	-4,2	-11,2	Nr. 72
4	Neuberg, Altenberg, Stmk.	Siderit (1,8 Mg, 2,0 Mn, 0,3 Ca)	-2,6	-12,6	Nr. 62
5	Schendleck, Friedrichstollen, NÖ	Siderit (3,5 Mg, 2,1 Mn, 0,3 Ca)	-4,4	-11,3	Nr. 76
6	Hirschwang, NÖ	Siderit (3,0 Mg, 1,0 Mn, 0,4 Ca)	-4,3	-12,3	Nr. 33
7	Reichenau, Höllental, NÖ	Siderit (Gerölle) (2,6 Mg, 1,7 Mn, 0,2 Ca)	-4,9	-11,6	Nr. 74
8	Trattenbach, NÖ	Siderit (2,7 Mg, 1,7 Mn, 0,3 Ca)	-3,7	-10,9	Nr. 100
9	Pitten, NÖ	Siderit	-9,3	-10,9	Nr. 67
10	Frörschnitz, Stmk.	Magnesium-Siderit (7,1 Mg, 2,7 Mn, 0,3 Ca)	-5,3	-12,0	Nr. 24
11	Gollrad, Stmk.	Magnesium-Siderit	-0,1	- 7,5	Nr. 30
12	Kaiserberg, Stmk.	Siderit (3,0 Mg, 2,1 Mn, 1,6 Ca)	-8,0	-12,5	Nr. 47
13	Arzwaldgraben, Stmk.	Siderit (1,6 Mg, 2,1 Mn, 0,4 Ca)	-7,5	-11,9	Nr. 6
14	Übelbach, Stmk.	Siderit (1,4 Mg, 1,8 Mn, 0,4 Ca)	-5,2	-12,0	Nr.
15	Hüttenberg, Albertlager, Ktn.	Siderit (2,0 Mg, 3,1 Mn, 1,7 Ca)	-4,7	-11,8	Nr. 36
16	Hüttenberg, Albertlager, Ktn.	Siderit	-6,0	-11,3	-
17	Hüttenberg, Ktn.	Siderit	-4,5	-10,8	-
18	Hüttenberg, Löllinger Revier, Niveau Unterfahrungsstollen, Julius Handgend-Lager, Ktn.	Siderit	-5,6	-11,3	-
19	Bärenbach, Ktn.	Siderit	-7,5	-12,3	-
20	Bärenbach, Ktn.	Siderit	-6,7	-12,0	-
21	Wagrain, Pointner, Sbg.	Magnesium-Siderit (6,7 Mg, 2,0 Mn, 0,2 Ca)	-4,1	-16,0	Nr. 97
22	Wagrain, Sbg.	Siderit (0,9 Mg, 1,9 Mn, 1,0 Ca)	-9,2	-15,9	Nr. 98
23	Mitterberg, Taghaube, Sbg.	Magnesium-Siderit (5,7 Mg, 2,0 Mn, 0, Ca)	-6,1	-14,2	Nr. 57
24	Leogang, Sbg.	Magnesium-Siderit	-6,1	-11,8	-
25	Kitzbühel, Ranken, T	Siderit (3,1 Mg, 1,8 Mn, 1,3 Ca)	-8,1	-12,5	Nr. 44
26	Serfaus, T	Siderit (4,0 Mg, 0,9 Mn, 0,9 Ca)	-4,1	-16,0	Nr. 78
27	Teltschen, Almbach, Mitterndorf, Stmk.	Siderit (3,5 Mg, 1,6 Mn, 0,2 Ca)	-7,8	-14,9	Nr. 55
28	Erzwies, Sbg.	Siderit	-6,9	-17,4	-

Lfd. Nr.	Fundort	Mineralart*)	$\delta^{13}\text{C}\%$ PDB	$\delta^{18}\text{O}\%$ PDB	Proben- Nr. DOLEZEL
29	Goldzeche, Sbg.	Siderit	-7,0	-17,7	-
30	Goldzeche, Sbg.	Siderit	-6,9	-17,8	-
31	Porrau, ÖMV- Bohrung, NÖ	Siderit (1,2 Mg, 1,1 Mn, 0,2 Ca)	-4,7	- 2,0	Nr. 69
32	Kaswassergraben, OÖ	Magnesit (eisenhaltig)	+1,7	- 6,2	-
33	Hall in Tirol	Magnesit (eisenhaltig)	+2,5	- 6,3	-
34	Diegrub, Abtenau, Sbg.	Magnesit (eisenhaltig)	+2,8	- 8,3	-
35	Diegrub, Abtenau, Sbg.	Magnesit (eisenhaltig)	+2,1	- 9,1	-
<i>Andere Vorkommen</i>					
36	Passo Vivione Südalpen, I.	Siderit	-5,4	-10,2	-
37	Rotes Meer, Atlantis II	Siderithältiger Bohrkern	-3,4	- 2,0	-
38	Ljublija, Bosnien, YU	Siderit grau gebändert	-0,9	- 9,6	-
39	Vareš, Bosnien, YU	Sideriterz	-1,2	- 6,5	-
40	Kremenoviči, BG	Sideriterz, feinkörn.	-7,2	-10,3	-
41	Auerbach, Bayern, BRD	Siderit (0,8 Mg, 2,3 Mn, 1,0 Ca)	-9,3	- 4,8	Nr. 302

*) Konzentrationsangaben in %.

2.1 Siderite und Magnesite

Die Ergebnisse der Isotopenuntersuchung sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Wie Abb. 1 zeigt, lassen sich die erhaltenen Daten der untersuchten ostalpinen Siderite im wesentlichen in fünf Gruppen einordnen:

Gruppe I: Siderit aus dem Tertiär des Wiener Beckens, der zusammen mit Andesit bei Porrau/NÖ erbohrt worden ist, besitzt einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-2,0\%$, ebenso wie Siderit aus dem Roten Meer. Stratiforme Siderite aus der Trias, wie Vareš, zeigen leichteren Sauerstoff ($-6,5$) und Ljublija aus dem Karbon ($-9,6\%$). Kremenoviči, eine Sideritlagerstätte in der Trias in Bulgarien, fällt sowohl durch leichteren Sauerstoff als auch Kohlenstoff aus der Reihe. Bei den marin-sedimentären Sideriten ist eine merkbare Abhängigkeit des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes vom stratigraphischen Alter erkennbar, worauf bereits STAHL (1971) aufmerksam gemacht hat (siehe Anmerkung bei Abb. 1).

Gruppe II: Eisenreiche Magnesite aus dem Salinarbereich des Perms und der Untertrias bilden eine vergleichbare Gruppe, die jedoch durch schwereren Kohlenstoff ($+2$ bis $+3\%$) ausgezeichnet ist. Die karbonen metamorphosierte Magnesite von Asturetta (Pyrenäen) besitzen leichteren Sauerstoff (KRALIK/HOEFES 1978). Das Ergebnis der Isotopenzusammensetzung bestätigt die genetischen Auffassungen von SCHROLL (1961), SIEGL (1969), NIEDERMAYR et al. (1983), BERAN (1985) u. a.

Gruppe III: Siderite aus der östlichen Grauwackenzone – teilweise einschließlich der kalkalpinen Basis – und dem Altkristallin des Ostalpins sind in der Mehrzahl in ein relativ kleines Feld einordbar. Die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen im Mittel um

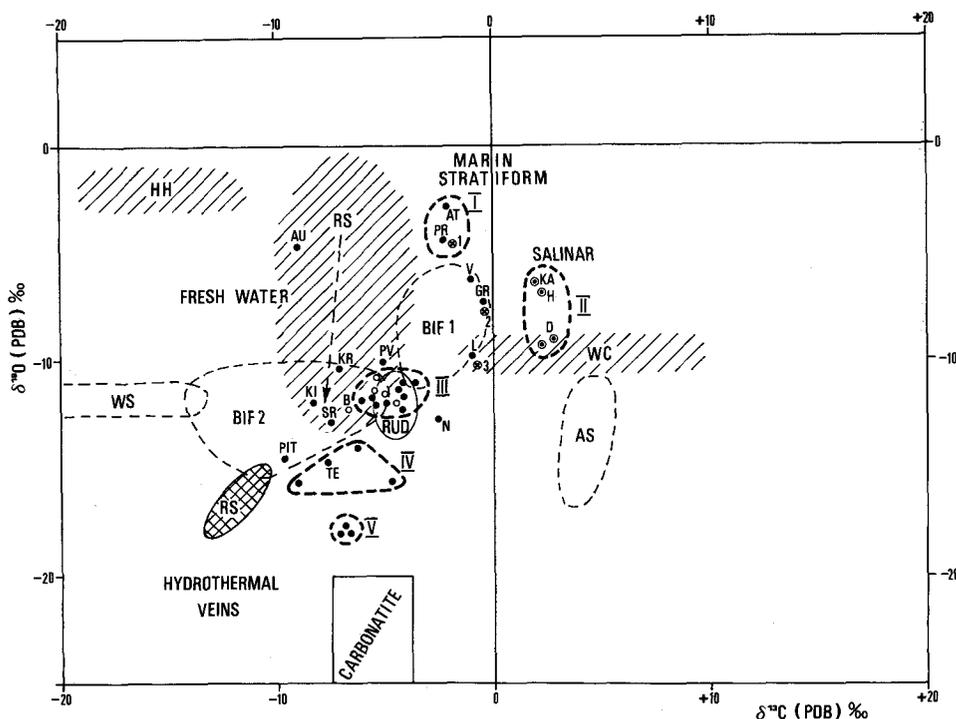


Abb. 1: $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm Siderite der Ostalpen im Vergleich zu anderem Datenmaterial

Strichlierte Felder:

Siderite aus Geoden. Vorwiegend Bildungen meteorischer Wässer und unter biogenem Einfluß.

HH Raum Hannover-Hildesheim, Jura und Kreide (HOEFS 1970)

RS Rheinisches Schiefergebirge, Bramsches Massiv. Bildung teilweise unter Einwirkung vulkanogener Kohlensäure (Pfeil!) (ZACHMANN/JUNGMANN 1984)

WC Western Canada, Jura (FRITZ et al. 1971)

Kariertes Feld:

RS Gangsiderite. Rheinisches Schiefergebirge (ZACHMANN/JUNGMANN 1971)

Felder mit schwacher Strichumrandung:

AS Magnesit vom Typ ASTURETTA (KRALIK/HOEFS, 1978)

BIF Stratiforme Siderite der präkambrischen Biwaki-Formation

BIF 1 Magnetitfreie Siderite

BIF 2 Magnetitführende Siderite (Beachte die Verschiebung zu leichter C- und O-Isotopen!)

(PERRY et al. 1973)

BM Stratiforme Siderite, Umgebung des Bramschen Massives (STAHL 1971)

WS Sideritlager Wadi Shatti, Libyen Devon. Magnetitführende Siderite. Bildung im niedrigthermalen Süßwassermilieu (HAGARI et al. 1980)

RUD Rudnany, Slowakei (CAMBEL et al. 1984)

Felder mit starker Umrandung:

Ostalpen

I Marin-sedimentärer Bildungsbereich

II Salinärer Bildungsbereich

III Östliche Grauwackenzone und Altkristallin

IV Westliche Grauwackenzone

V Pennin

Abkürzungen (Einzelvorkommen):

AU Auerbach, Bayern	AT Atlantis I, Rotes Meer
B Bärenbach bei Hüttenberg/Ktn.	D Diegrub bei Abtenau/Sbg.
GR Gollrad/Stmk.	KA Kaswassergraben/Stmk.
KI Kitzbühel/T	KR Kremenoviči, Bulgarien
L Ljublija, Bosnien	N Neuberg/Altenberg
PR Porrau/NÖ	PV Passo Vivione/Italien
SR Serfaus/Tirol	V Vareš, Bosnien

Drei marin-sedimentäre Siderite (STAHL, 1971):

1 Malm, 2 Unterer Zechstein, 3 Zechstein/Oberkarbon.

–4‰, resp. –1‰. Trotzdem ist das Feld genetisch-inhomogen besetzt. Die Proben stammen überwiegend aus Bereichen der Polymetamorphose. Der Metamorphosegrad erscheint ohne Einfluß. Während die Siderite aus der schichtgebundenen devonischen Blei-Zink-Vererzung des Grazer Paläozoikums mit denen der Lagerstätten von Erzberg und Radmer im Devon im Metamorphosegrad vergleichbar sind, trifft dies für die Sideriterze von Hüttenberg nicht mehr zu, die an das mesozonale Altkristallin mäßig und/oder genetisch unterschiedlich einzustufen sind (u. a. TUFAR 1963, WEBER 1974, BAUMGARTHNER 1976). Die Gruppe beinhaltet den Erzberg und Radmer, Gerölle mit Siderit von Reichenau/NÖ, das an ordovizischen Quarzporphyr gebundene Schendleck, das im Karbon stratiform eingelagerte Vorkommen von Hirschwang/NÖ, das kupferführende Vorkommen von Trattenbach/NÖ ebenso wie ein Fund bei Kaisersberg ob Leoben/Stmk. In der Nähe dieser Gruppe findet man auch Siderit vom Passo Vivione aus dem Perm der Südalpen ebenso wie Siderit von Altenberg bei Neuberg/Stmk. Nur der Eisenspat von Pitten, der mit Magnetit vergesellschaftet ist und einem höher metamorphen Stockwerk des Altkristallins zuzuordnen ist, weicht stärker ab. Diese Isotopenverteilung dürfte auf die Paragenese Siderit-Magnetit zurückzuführen sein, wie dies auch für andere Vorkommen mit magnetitführenden Eisenspaten bekannt ist.

Die Magnesiumsideritprobe von Fröschnitz aus dem metamorphen Semmering-mesozoikum fällt in das Feld dieser Gruppe. Ob dies auf die Vergesellschaftung mit Magnetit und Hämatit zurückzuführen ist oder eine andere Ursache hat, bleibt zunächst offen. Dagegen weicht der Magnesiumsiderit von Gollrad völlig ab. Er tendiert eher zur Gruppe der eisenreichen Magnesite des ostalpinen Salinars.

Siderite aus dem Engadiner Fenster von Serfaus und von einem Vorkommen bei Kitzbühel lieferten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um –12,5‰, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um –9‰ kommen aber außerhalb der Gruppe III zu liegen. Das Feld dieser Gruppe deckt sich mit den Daten der Siderite der Lagerstätte Rudnany/Slowakei, die als Ganglagerstätte in einer Grünschiefersteinsserie aufgefaßt wird, aber auch sedimentär angelegte Gefüge aufweisen soll (CAMBEL et al. 1984). Allerdings enthält das Feld von Rudnany noch $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bis –14‰. Nach CAMBEL et al. 1984 sollen Siderite mit sedimentärem Gefüge gleiche Isotopenwerte wie grobkörnige Siderite aus dem sulfidführenden Ganglagerstätten aufweisen.

Gruppe IV: Vorwiegend magnesiumreiche Siderite aus der westlichen Grauwackenzone, wie Wagrain oder Mitterberg, sind hydrothermale Bildungen aus dem Karbon bis Perm, die durch leichtere C- und O-Isotope gekennzeichnet sind ($\delta^{13}\text{C}$ -

-4 bis -6‰, $\delta^{18}\text{O}$ -14 bis -16‰). In dieses Feld fällt auch der triassische Siderit von der Teltchen/OÖ.

Gruppe V: Alpidische Gangsiderite des Tauern-Fensters, wie Erzwies oder Goldzeche, weisen noch leichter Isotope auf: $\delta^{13}\text{C}$ -7‰ und $\delta^{18}\text{O}$ -17,5‰. Sie sind am ehesten mit den Werten der Gangsiderite aus dem Rheinischen Schiefergebirge vergleichbar (ZACHMANN/JUNGMANN 1984), die noch leichteren Kohlenstoff enthalten.

2.1.1 Bemerkungen zur Genese

Die Isotopendaten von Sideriten der Ostalpen lassen eine Regression von dem marin-sedimentären Bereich bis zu hydrothermalen Ganglagerstätten erkennen. Die gedachte Regressionslinie verläuft steiler als dies für Siderite aus dem Rheinischen Schiefergebirge der Fall ist, und weist auf das magmatogene Feld der Karbonatite. Die Trends sind großräumig.

Eine rezente Sideritausscheidung aus dem Roten Meer/Atlantis II kommt im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert den Angaben über Ausscheidungen aus rezentem Meerwasser nahe.

Siderite, die im Gleichgewicht mit Meerwasser stehen, sollen einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von ca. -1 aufweisen (BECKER/CROXFORD, 1976). Dagegen werden für niedrigthermale Süßwassersiderite $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -7 bis -11‰ angegeben (FRITZ et al. 1971, HANGARI et al. 1980).

Vulkanogenes, bzw. endogenes Kohlenstoffdioxid geothermaler Gebiete hat stets negative $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Mittel um -3 bis -5‰. Nicht allzusehr verschieden mit etwa -7‰ ist das Kohlenstoffdioxid der Atmosphäre (HOEFS 1980).

Nach VEIZER/HOEFES (1976) ist die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs mariner Karbonatsedimente ebenso zeitabhängig, wie dies im Prinzip vom Schwefel des Meerwassersulfates her bekannt ist. Merkmliche Abweichungen sind zwischen vor- und nachpermischen Karbonatsedimenten festzustellen. Altpaläozoische marine Karbonate sind im Durchschnitt etwa im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert um -4‰ leichter als rezente. Auch der Kohlenstoff tendiert zu leichteren Werten.

Nach HOLSER (1984) zeichnet sich eine temporale Beziehung zwischen $\delta^{34}\text{S}$ in marinen Evaporitsulfaten und $\delta^{13}\text{C}$ in Karbonaten ab. Im allgemeinen entsprechen leichte $\delta^{34}\text{S}$ -Werte schweren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, z. B. im Perm +10‰, resp. +3‰.

Man muß daher in Rechnung stellen, daß marin stratiforme Siderite des Altpaläozoikums leichtere Isotope aufweisen als rezente, bzw. vorpaläozoische. Welchen Einfluß endogene Kohlenstoffdioxid auf die ^{13}C -Werte dieser Gruppe schon ursprünglich oder erst bei der Metamorphose, insbesondere in Richtung einer Homogenisierung der Isotopenzusammensetzung hat, bleibt zu klären.

Die Sideritlagerstätten Radmer und Erzberg soll „nach einer primär-sedimentären Sideritbildung im Zuge einer nachfolgenden Gebirgsbildung (400° C und 2-3 kb)“ unter gleichzeitiger Ankeritbildung rekristallisiert sein, die auch metasomatische Prozesse bewirkt hat (BERAN/THALMANN 1978).

Bemerkenswert sind die Unterschiede bei Sideriten aus Hüttenberg und Bärenbach, die bei gleichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten nur in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten eine geringe Differenz von 1 bis 2‰ aufweisen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Siderite sind mit Werten um -4‰ eher leichter als dies für altpaläozoische Marmore zutrifft, so daß die Annahme einer

endogenen CO₂-Zufuhr nicht unwahrscheinlich erscheint. Die Siderite von Bärenbach sind in Paragneisen eingelagert (SCHULZ 1971). Ihr Kohlenstoff ist etwas leichter.

Es bleibt auch anzumerken, daß die Schwefelisotopenzusammensetzung von Sulfatmineralen, soweit sie in Sideritvorkommen vorkommen, in der Regel den Werten des kontemporären Meerwassersulfates entsprechen (PAK/SCHROLL 1980). Hiemit ist ein Indiz für die zeitliche Bindung der Eisenkarbonatmineralisation gegeben, zumindest aber, daß Evaporite oder Wässer mariner Herkunft – jedoch nicht Formationswässer – bei der Bildung wirksam gewesen sein müssen.

Im übrigen ergibt sich auch eine Vergleichbarkeit mit anderen Karbonatmineralen der Ostalpen, wie Kalziten und Magnesiten. Unter allen bisher untersuchten Kalzitproben (noch unveröffentlichtes Datenmaterial) sind Kalzite aus alpinen Klüften oder Gangmineralisationen des Pennin mit Isotopenwerten, die denen der Siderite dieser geologischen Einheit entsprechen. Ähnliches zeichnet sich für Magnesite ab*).

2.1.2 Chemismus und Isotope

DOLEZEL/SCHROLL (1972, 1979) versuchten mit Hilfe des Chemismus der Siderite eine genetische Gruppierung zu erreichen. Marinsedimentäre Bildungen und Geden lassen sich chemisch ebensogut charakterisieren als mit Hilfe der Isotopen. Es wurden ferner folgende Gruppenteilungen vorgenommen:

- „Diabas-Typ“ in der östlichen Grauwackenzone
- „Keratophyr-Typ“ (Erzberg-Typ)
- Typ Hüttenberg
- Westliche Grauwackenzone, meist Magnesiumsiderite

Die Bezeichnungen „Diabas-Typ“ und „Keratophyr-Typ“ waren aufgrund von Verteilungsgesetzmäßigkeiten der Ferriden Ni, Co und Sc gewählt worden.

Bei den Sideriten des Erzbergs und Hüttenbergs ergaben sich eher Affinitäten zu Sideriten vulkanogen-sedimentären Typs, wie Vareš, als zu phanerozoischen marinsedimentären Sideriten.

BAUMGARTNER (1973) trennte unter Benutzung statistischer Methoden (Multivariate-Analyse) vom „Diabas-Typ“ den Typ-Schendleck ab.

*) Anmerkung: Nach einem von Dr. M. KRÁLIK (Wien) an der Magnesit-Arbeitstagung Berlin 1984 gezeigten $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm.

Das Beispiel der Gruppe II zeigt, daß die Isotopenanalyse in diesem regionalen und temporalen Falle wegen geringer Varianz Grenzen hat.

Nichtsdestoweniger stellt die Kombination chemischer und isotopischer Daten einen Fortschritt in der Charakterisierung auch dieser Mineralart dar.

3. Karbonatisches Nebengestein

Tab. 2 zeigt Isotopenwerte von Triaskalksteinen, die nicht metamorphosiert sind. Metamorphosierter Kalkstein aus der Trias der Schieferhülle des Pennins zeigt innerhalb der natürlichen Varianz keinen signifikanten Unterschied dazu.

Tabelle 2: Karbonatgesteine (alle Meßwerte auf PDB-Standard bezogen)

Lfd. Nr.	Fundort	Gesteinstyp	Alter	$^{13}\text{C}\%$	$^{18}\text{O}\%$
1	Bleiberg	Wettersteinkalk	Trias, Ladin	+2,4	- 6,2
2	Lafatsch	Wettersteinkalk	Trias, Ladin	+3,7	- 6,0
3	Erzwies, Bad Gastein	Kalkstein, metamorphosiert	Trias	+2,2	- 7,1
4	Erzberg	Sauberger Kalk	Devon	-0,7	-10,5
5	Hüttenberg	Marmor	Devon	-0,5	-11,1
6	Hüttenberg, Löllinger Revier Niveau Unterfahrungs- stollen, Julius Hangend-Lager	Marmor	Devon	-6,7	-12,6
8	Hüttenberg, Löllinger Revier Niveau Unterfahrungs- stollen, Julius Hangend-Lager	Marmor	Devon	-6,7	-12,4

Anmerkung: Proben 6 bis 8 von einem Handstück, dem auch die Sideritprobe Nr. 16 entnommen worden ist. Die Marmorproben entstammen dem unmittelbaren Kontakt. Die Probe 6 ist etwa 3 cm vom Kontakt entfernt.

Hingegen erscheinen der devonische Sauberger Kalk und Kalkmarmor von Hüttenberg aus dem Bereich der gipsführenden Marmorserie vergleichbar.

Daraus würde folgen, daß die Diagenese größeren Einfluß hat als trockene Regionalmetamorphose, zumindest bis in die Mesozone. Bei Neubildung von Silikaten, soweit sie mit einer Dekarbonatisierung einhergeht, weit bei Skarbnbildung, sind Änderungen nachgewiesen (u. a. TAYLOR/O'NEIL 1973).

Von Bedeutung erscheint, daß Kalkmarmor im Kontakt mit dem Siderit den Isotopenwerten des Siderites nahekommt. Dies gilt auch dann, wenn die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Siderites einer Korrektur bedürfen. Bisher wurden nur Kalkmarmorproben gemessen, die nicht weiter als 3 cm von der Sideritgrenze entfernt sind. Dieser Befund spricht eher für die Auffassung einer sedimentären Anlage von Siderit und Calcit denn für eine junge hydrothermale Metasomatose (vgl. auch SCHULZ et al., im Druck).

4. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse dieses ersten Versuches der Isotopenuntersuchung von Sideriten und metamorphosierten Kalksteinen der Ostalpen eröffnen weitere Perspektiven.

Die Isotopendurchschnittsanalyse von Sideriterzen ermöglicht einen wichtigen Beitrag zur altersmäßigen und genetischen Gliederung der Sideritmineralisationen. Detailuntersuchungen unter Einsatz der in-situ-Analysentechnik können zur Aufklärung von Prozessen der Metamorphose dienen.

Es erscheint nicht aussichtslos, metamorphosierte Karbonatgesteine isotopengeochemisch zu charakterisieren, selbstverständlich unter ergänzendem Einsatz mineralogischer geochemischer Methoden. Auch die Messung der Strontiumisotopen

könnte man zusätzlich bei einer Beurteilung heranziehen. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenanalyse dürfte voraussichtlich ebenso, wie es bei den Schwefelisotopen in Sulfaten der Fall ist, zu einer groben altersmäßigen Einstufung beitragen können.

Danksagung

Für weitere Proben danken wir vor allem den Herren Prof. Dr. O. SCHULZ (Innsbruck), Prof. Dr. W. SIEGL (Leoben), Dr. DIEBER (Eisenerz) und G. REDEN (Wien). Frau Mira KÖRNER hat bei Probenvorbereitung und Messung mitgearbeitet.

Literatur

- BAUMGARTNER, W.: Zur Genese der Erzlagerstätten der östlichen Grauwackenzone und der Kalkalpenbasis. Berg- und hüttenmänn. Mh., **121**, 51–54, 4 Abb. Wien (Springer) 1976.
- BECKER, R. H. & CLAYTON, R. N.: Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1153–1165, Oxford etc. 1976.
- BERAN, A., THALMANN, F.: Der Bergbau Radmer-Buchegg – ein Beitrag zur Genese alpiner Sideritlagerstätten. *Tschermaks miner. petr. Mitt.*, (3) **25**, 287–303, 5 Abb., Wien (Springer) 1978.
- CAMBEL, B., ZUROV, F. I., TIMOFEJENEVA SAVCENKOVA, L., SMEJKAL, V.: Isotopic composition of sulphur, carbon, and oxygen in minerals of the Rudnany siderite-barite polymetallic ores. – *Geol. Zbornik Carpathica*, **35**, 21–37, 3 Abb., 2 Tab., Bratislava 1984.
- CRAIG, H.: Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectroscopic analysis of carbon dioxide. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133–149, 6 Tab., Oxford etc. 1957.
- DOLEZEL, P.: Zur Geochemie ostalpiner Sideriterze. – Unveröffentl. Diss. Univ. Wien, 164 S., zahlr. Abb., Wien 1974.
- DOLEZEL, P., SCHROLL, E.: Zur Geochemie der ostalpinen Siderite. – *Proceed. 2nd ISMIDA (Bled 1971)*, *Transactions and Reports*, **15**, 343–359, 9 Abb., 2 Tab., Ljubljana 1972.
- : Beitrag zur Geochemie der Siderite in den Ostalpen. – *Proceed. 3rd ISMIDA (Leoben 1977)*, 119–125, 3 Abb., 2 Tab. und *Verh. Geol. B.-A.*, **1978**, H. 3, 292–299, 3 Abb., 2 Tab., Wien 1979.
- FRITZ, P., BINDA, P. L., FOLINSBEE, F. E. & KROUSE, H. R.: Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in Western Canada. – *J. Sed. Petrol.*, **34**, 282–288, 4 Abb., 1 Tab., 1971.
- HANGARI, K. M., AHMAD, S. N. & PERRY, E. C.: Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic siderite and magnetite from Upper Devonian Ironstone, Wadi Shatti District, Libya. – *Econ. Geol.*, **75**, 538–545, 4 Abb., 1 Tab., New York 1980.
- HOEFS, J.: Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonatkonkretionen und umgebendem Gestein. – *Contr. Miner. Petrol.*, **27**, 66–79, 5 Abb., 2 Tab., Heidelberg (Springer) 1970.
- : *Stable isotope geochemistry*. 2. Aufl. – 208 S., 52 Abb., 22 Tab. Berlin–Heidelberg–New York (Springer) 1980.
- HOLSER, W. T.: Gradual and abrupt shift in ocean. Chemistry during Phanerozoic time. In: *Patterns of change in earth evolution (HOLLAND, H. D. et al. eds.) Dahlem Konferenzen 1984*, 123–143, 5 Abb., 2 Tab.; Berlin–New York–Toronto (Springer) 1984.
- KRALIK, M., HOEFS, J.: Die Isotopenzusammensetzung der Karbonate in der Magnesitlagerstätte Eugui/Westpyrenäen. – *Tschermaks miner. petr. Mitt.*, (3) **25**, 185–193, 2 Abb., 1 Tab., Wien (Springer) 1978.
- PAPESCH, W., SCHROLL, E.: Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Eisenkarbonaten der Ostalpen und einiger außeralpiner Vorkommen. – *Anz. öst. Akad. Wiss., math.-natw. Kl.*, Wien (im Druck).

- NIEDERMAYR, W., BERAN, A., SCHERIAU-NIEDERMAYR, E.: Magnesite in Permian and Scythian Series of the Eastern Alps, Austria, and its petrogenetic significance. – [In:] Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch of Europe (SCHNEIDER, H. J. ed.) 97–104, 1 Abb., 1 Tab., Berlin–Heidelberg (Springer) 1983.
- PERRY, E. C. Jr., TAN, F. C.: Significance of carbon isotope variations in carbonates from the Biwabik Iron Formation, Minnesota. – Proceed. Kiew Symp. Genesis of Precambrian Iron and Manganese Deposits, 299–305, 2 Abb., 2 Tab., New York (UNESCO) 1973.
- SCHROLL, E.: Über das Vorkommen von Magnesit in ostalpinen Salzlagerstätten. – Radex-Rundschau, 1961, H. 5, 704–707, 2 Abb., 1 Tab., Radenthein 1961.
- SCHROLL, E., PAK, E.: Schwefelisotopenzusammensetzung von Baryten aus den Ost- und Südalpen. – Tscherma's miner. petr. Mitt., (3) 27, H. 1, 79–91, 1 Abb., 1 Tab., Wien (Springer) 1980.
- SCHULZ, O.: Horizontgebundene altpaläozoische Eisenspatvererzung in der Nordtiroler Grauwackenzone, Österreich. – Tscherma's miner. petr. Mitt., (3) 15/3, 232–247, 7 Abb., Wien (Springer) 1971.
- : Die Sideritlager in Paragneisen von Bärenbach bei Hüttenberg, Kärnten. – Carinthia II, 162/89, 37–57, 8 Abb., Klagenfurt 1979.
- SIEGL, W.: Entwurf zu einer salinär-sedimentären Entstehung der Magnesite vom Typ Entachen (Salzburg). – Min. Dep., 4, 225–233, 6 Abb., Berlin 1969.
- STAHL, W.: Isotopen-Analysen an Carbonaten und Kohlendioxid-Proben aus dem Einflußbereich und der weiteren Umgebung des Bramscher Intrusivs und an hydrothermalen Carbonaten aus dem Siegerland. – Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 18, 429–438, 1 Abb., 6 Tab., 1971.
- TAYLOR, B. E., O'NEIL, J. R.: Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. – Contr. Mineral. Petrol., 63, 1–51, 20 Abb., 9 Tab., Heidelberg 1977.
- TUFAR, W.: Die Erzlagerstätten des Wechselgebietes. – Mineral. Mittbl. Joanneum, 1963, H. 1, 1–60, 35 Abb., 1 Tab., 1 Kt., Graz 1963.
- WEBER, L.: Das Alter der Sideritvererzung im Westteil der Gollrader Bucht (Stmk.). – Unveröff. Diss. Univ. Wien, 206 S., zahlr. Abb., 12 Beil., Wien 1974.
- VEIZER, J., HOEFS, J.: The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks. – Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1387–1365, 4 Abb., 2 Tab., Oxford etc. 1976.
- ZACHMANN, D., JUNGSMANN, R.: C- und O-Isotopenuntersuchungen an sideritischen Konkretionen des Rheinischen Schiefergebirges. – N. Jb. Geol. Paläont. Mh. 1984 (11), 689–708, 5 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1984.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 12. August 1985