

Schlüsselwörter

*Magnesit
Siderit
Karbonat
Evaporit
Halogenide*

Die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung von Einschlußfluiden und laugbaren Salzen für die Genese von hydrothermalen und sedimentären Karbonatgesteinen der Ostalpen

W. PROCHASKA¹

3 Abbildungen, 2 Tabellen

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	175
Abstract	176
1. Einleitung	176
2. Verwendete analytische Methoden	176
2.1 Probenpräparation	176
2.2 Aufbrechen und Laugen der Proben	177
2.3 Verwendete Analysengeräte	177
3. Die Fraktionierungsvorgänge im Zuge von Evaporationsprozessen	177
4. Beispiele für hydrothermale Fluidtrends aus den Ostalpen	178
4.1 Die alpinen Spatmagnesite (Karbon der Grauwackenzone und Salinarmagnesite)	178
4.2 Die Siderite der Grauwackenzone	179
5. Zusammensetzung der löslichen Salze bei sedimentären Karbonaten	180
Literaturverzeichnis	182

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel hydrothermaler und sedimentärer Karbonate aus den Ostalpen gezeigt, daß es möglich ist, aus diesen Karbonaten die Einschlußfluide bzw. die löslichen Salze zu extrahieren und aus der chemischen Zusammensetzung dieses Eluates Aussagen über die primäre Natur der eingeschlossenen Fluide und über das „Paläomilieu“ zu treffen. Dazu werden verschiedene, voneinander unabhängige Beispiele von metasomatischen Karbonatlagerstätten bis zu rezenten Kalkschalen von Meeresorganismen angeführt.

Die Salinarmagnesite (Hall in Tirol und Kaswassergraben) zeigen ebenso wie ihre karbonatischen Nebengesteine (schwarze Dolomite) Charakteristika von extrem fraktionierten Evaporiten. Die Spatmagnesite der Grauwackenzone wurden von denselben Laugen gebildet, sie drangen allerdings infolge des permischen Rifting in unterlagernde Karbone, vollmarine Kalke ein und bildeten metasomatische Magnesitstöcke.

Auf ähnliche Weise sind die Siderite der Grauwackenzone „fremde“, epigenetische Bildungen in marinen Karbonaten, die durch evaporitische Wässer gebildet wurden. Die Sideritbildung scheint jedoch in tieferem und höherem Krustenniveau stattgefunden zu haben. Im Gegensatz zu den „Magnesitfluiden“, die hohe SO_4 -Gehalte aufweisen, waren die Fluide für die Sideritbildung reduzierend und arm an SO_4 . Die karbonatischen Nebengesteine der Magnesite und Siderite zeigen vollmarine chemische Zusammensetzung.

In stratigraphisch höheren Bereichen (Anis) liegt die Meerwasserzusammensetzung noch immer auf dem „Evaporittrend“, zeigt aber eine allmähliche Annäherung an die normale marine Zusammensetzung.

Karbonate aus der Obertrias wurden bisher nur in ungenügender Anzahl untersucht. Sie zeigen generell eine normale marine Zusammensetzung, gelegentlich ist ein Einfluß von meteorischem Wasser zu erkennen. Für die Dolomitisierung in diesem Bereich (z. B. Hauptdolomit) dürften jedenfalls keine evaporitischen Wässer verantwortlich gewesen sein.

Im Gegensatz zu diagenetisch konsolidierten Karbonaten weichen rezente und fossile Kalkschalen in ihrer Zusammensetzung z. T. stark von den marinen Chemismen ab. Bei den diagenetisch verfestigten Karbonaten wurde die marine Signatur offensichtlich durch die diagenetischen Fluide bewirkt.

Adresse des Autors

¹ Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben

Implication of chemical composition of fluid inclusions and extractable salts for the formation of hydrothermal and sedimentary carbonate rocks from the Eastern Alps

Abstract

The chemical composition of the extractable salts (TDS – Total Dissolved Solids) of different types of mineralized hydrothermal sparry carbonates and sedimentary carbonates allows the reconstruction of the primary nature of the fluids responsible for the formation of these rocks. Siderite and magnesite mineralizations as well as Mesozoic limestones and dolomites and recent shell material from the Mediterranean Sea have been investigated.

The fluid compositions of magnesite mineralizations from Permian strata at the base of the Northern Calcareous Alps and their dolomitic host rocks indicate an origin from extremely evaporated seawater. The sparry magnesite mineralizations of the Greywacke Zone of the Eastern Alps show very similar chemical fluid compositions. In this case the Carboniferous host rocks are characterized by Na-Cl-Br-ratios typical of unfractionated seawater. It is assumed that Permian rifting formed the channelways for Permian evaporitic brines percolating through the shallow crust which formed the sparry magnesite deposits of the Greywacke Zone.

A very similar genetic model can be presented for the siderite deposits of the Greywacke Zone. Cogenetic sulfide mineralization and very low SO_4 -contents of the fluids indicate that the siderite mineralizations were formed in deeper crustal levels than the magnesites. Devonian limestones, which are the most prominent host rocks of the siderites, exhibit marine unfractionated signatures.

In the Early Triassic the conditions gradually changed from an evaporitic environment into normal marine conditions which is reflected by the compositional trend of Anisian carbonates (Gutensteiner Kalk).

The small number of Upper Triassic platform carbonates analyzed so far does not allow extensive interpretations. Most of the limestones and the dolomites show marine compositions, in some cases the influence of meteoric water can be recognized. The fluids responsible for large scale dolomitization do not show any features of evaporitic brines.

The compositions of the leached salts of biogenic carbonates from the Mediterranean Sea (molluscs shells) deviate from seawater composition, whereas diagenetically consolidated limestones were evidently overprinted by the seawater signature of the diagenetic fluids.

1. Einleitung

Seit einigen Jahren wird die chemischen Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen mittels „crush-leach“-Methode zur Charakterisierung mineralisierender Fluide in der Lagerstättenforschung angewendet (z. B. HALL and FRIEDMAN, 1963; KESLER et al., 1996; VIETS and LEACH, 1990). Die Zielsetzung hierbei ist, die Flüssigkeitseinschlüsse aufzubrechen und mittels eines geeigneten Lösungsmittels zu extrahieren und zu analysieren. Im Zuge derartiger Untersuchungen an ostalpinen Lagerstätten und deren Nebengesteinen hat sich herausgestellt, daß auch nichtmetamorphe oder nur wenig metamorphe Karbonatgesteine entsprechende Mengen an extrahierbaren Salzen aufweisen.

Im Fall von Flüssigkeitseinschlüssen bei grobspätigen Karbonatgesteinen kann man annehmen, daß hier die mineralisierenden Fluide konserviert wurden. Zu beachten ist in diesem Fall, ob mehrere unabhängige Generationen von Einschlüssen vorliegen, was bei einer Pauschalanalyse zu nicht signifikanten Ergebnissen führen kann.

Über die Art des Auftretens extrahierbarer Salze in feinkörnigen, nichtmetamorphen Karbonatgesteinen (submikroskopische Einschlüsse, Salzeinschlüsse oder Salze zwischen den einzelnen Kristalliten) kann zur Zeit noch keine Aussage gemacht werden. Das Ziel ist, mittels der oben beschriebenen Methode nur die wasserlöslichen Salze zu extrahieren. Es ist anzunehmen, daß diese Salze das Porenfluid repräsentieren, das bei der Diagenese der Sedimente eingeschlossen und konserviert wird. Damit wäre die ermittelte chemische Zusammensetzung repräsentativ für die kogenetischen Wässer dieser Karbonate. Falls in einem späteren Stadium andere Fluide (z. B. während der meteorischen Diagenese oder metamorpher Ereignisse) durch das unkonsolidierte Gestein zirkulieren, kann die ursprüngliche Fluidsignatur verändert werden. Es ist zu erwarten, daß derartige Ereignisse an Strukturen gebunden sind und nicht einen gesamten Karbonatkomplex beeinflussen. Das Resultat derartiger Fluidaktivität sind spätige Kalke und Dolomite. Arbeiten zur Fluidcharakteristik dieser Gesteine sind im Gange.

Es gibt in der Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen an nichtmetamorphen Kalken, sodaß die hier präsentier-

ten Daten nur einen relativ vorläufigen Charakter haben, zumindest bis umfangreicheres Datenmaterial vorliegt.

Die Elementverteilungen dieser Salze sind für die jeweiligen Ablagerungsbedingungen, Paläosalinitäten etc. charakteristisch. So können aufgrund der Na-Cl-Br-Verteilung meteorische Wässer, Meerwasser und evaporitische Wässer eindeutig unterschieden werden. Dieses System ist besonders für Evaporationsprozesse gut untersucht (z. B. MCCAFFREY et al., 1987; MATTENKLOTT, 1994).

Insgesamt liegen zur Zeit die Analysen von über 800 Proben aus dem Ostalpenraum vor. Größere Datenmengen stehen von ostalpinen Sideriten und Magnesiten sowie von einigen Gangvererzungen in den Ostalpen zur Verfügung. Daher werden in Tab. 1 nur ausgewählte Analysen der Siderite und Magnesite präsentiert und nicht der gesamte Datensatz (in Abb. 2 sind aus demselben Grund keine Einzelpunkte geplottet, sondern die Bereiche der jeweiligen Zusammensetzung). Die hier vorgelegten Analysen von Karbonaten aus dem oberostalpinen Mesozoikum entstammen keiner systematischen Untersuchung, sondern sind vielmehr Einzeldaten. Es soll hier daher nur die Möglichkeit dieser Methode bei der Analyse von sedimentären Karbonaten aufgezeigt werden. Um zu gut abgesicherten Modellen und zu Aussagen über Bildungsbedingungen, Paläosalinitäten u. a. zu kommen, müssen sicherlich größere Analysenserien an speziellen, gut definierten Karbonattypen durchgeführt werden.

2. Verwendete analytische Methoden

2.1 Probenpräparation

Die hier verwendete Methode ist mit Ausnahme kleiner Änderungen im wesentlichen bei BOTTRELL et al. (1988) für die Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen bei Gangvererzungen beschrieben. Es werden generell bei der Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen hauptsächlich Quarz und spätige Karbonate verwendet, es ist aber auch möglich, diese Analysen an Mineralseparaten von Schwerspat, Flußspat, Zinkblende etc. durchzuführen.

Für diese Arbeit wurden Karbonatgesteine gebrochen und die Fraktion 0,5 bis 2 mm abgesiebt. Danach wurden unter

dem Mikroskop Verunreinigungen manuell entfernt. Anschließend wurden die Proben wiederholt in linienfreiem Wasser (DDW – Doppelt Destilliertes Wasser) so oft gewaschen, bis das Waschwasser elektrolytfrei blieb. Zuletzt wurden die Proben bei 50°C getrocknet.

2.2 Aufbrechen und Laugen der Proben

Da zweiwertige Kationen beim Aufmahlen an den neugeschaffenen Oberflächen adsorbieren, muß im Falle von Quarzproben eine angesäuerte La-gespikete Lösung benützt werden. Für die Analyse von Karbonatproben kann dementsprechend nur Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, nur die nicht gittergebundenen Anteile der Proben zu erfassen, da diese als repräsentativ für die originale Fluidzusammensetzung betrachtet werden. Der Gesamtgehalt an den analysierten Elementen in den Gesteinen ist im allgemeinen wesentlich höher als der gelaugte Anteil.

Es können bei der Analyse von Karbonatgesteinen bei einer Laugung mit DDW nur die einwertigen Kationen (Na und K) und die Anionen (F, Cl, Br, NO₃, I, SO₄) analysiert werden, da diese in den wässrigen Lösungen keine Adsorptionserscheinungen zeigen. Die wichtigsten zweiwertigen Kationen (Ca, Mg, Fe) hätten bei Fluideinschlüssen in Karbonatgesteinen wegen des Kontaktes des Fluids mit dem karbonatischen Wirtsmineral ohnehin keine Signifikanz.

1 g gereinigte Probe wird in 5 ml linienfreiem Wasser (DDW) im Achatmörser aufgemahlen. Die daraus resultierende Suspension wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert und zur Analyse verwendet.

2.3 Verwendete Analysengeräte

Ein Aliquot von 1 ml wird für die Analyse der einwertigen Kationen (Na und K) mittels Atomabsorption verwendet. Gemessen wird gegen künstliche Standards, die ebenso wie die Probenlösungen mit einem CsCl-Ionisationspuffer versetzt sind. Die anionische Zusammensetzung der Proben wird mittels Ionenchromatographie analysiert. Wegen der benötigten sehr geringen Nachweisgrenzen wird das DIONEX System DX-500 mit Autosuppression verwendet, dessen Nachweisgrenzen um eine Größenordnung besser sind als die herkömmlicher Systeme. F, Cl, Br, NO₃, PO₄ und SO₄ werden mittels Leitfähigkeitsdetektion gemessen. Wegen der geringen erforderlichen Nachweisgrenze (0,1 ppb) wird Jodid mittels Amperometrie in einem separaten Analysendurchgang gemessen.

Da die Effizienz der Extraktion von vielen Faktoren abhängig ist (z. B. die Korngröße beim Aufmahlen, gesteinspezifische Parameter etc.) und der absolute Gehalt an Einschlußfluid nicht bekannt ist, kann auf diese Weise natürlich nicht die absolute Konzentration des Fluids ermittelt und zur Interpretation herangezogen werden, sondern nur die relativen Elementverhältnisse.

3. Die Fraktionierungsvorgänge im Zuge von Evaporationsprozessen

Obwohl Cl und Br ähnliche Ionenradien aufweisen (Cl = 1,81 Å, Br = 1,96 Å), ist ihr Fraktionierungsverhalten im Evaporationsprozeß sehr unterschiedlich. Im Anfangsstadium der Evaporation werden im hypersalinaren Milieu Cl und Br in gleicher Weise konzentriert, ihre Verhältniszahlen bleiben vorerst gleich. Bei einem Evaporationsindex (Faktor der Konzen-

tration durch das Eindampfen von Meerwasser) von >10 (MCCAFFREY et al., 1987) beginnt Halit auszufallen. Durch das konservative Verhalten des Br (wird nur sehr untergeordnet im Halitgitter eingebaut) wird dieses Element in der residualen Lösung angereichert. Na und Cl werden hingegen als Halit dem System entzogen.

Das Fraktionierungsverhalten von Cl und Br bei fortschreitender Evaporation ist in Abb.1 dargestellt, die Daten stammen von MCCAFFREY et al. (1987). Nicht fraktioniertes Meerwasser weist ein Cl/Br-Verhältnis von ca. 650 auf. Die in den Abbildungen 2 und 3 angeführten Daten für Meerwasser und Flußwasser stammen von REIMANN and DE CARITAT, 1998).

Bei einem Evaporationsindex von ca. 70 beginnen Mg-Salze auszufallen (Na/Br~10, Cl/Br~100) und noch später K-Salze. In diese Präzipitate wird Br zwar eingebaut, aber nur in einem sehr untergeordneten Maß, sodaß die Fraktionierung weiter voranschreitet. Dieser Prozeß kann im Extremfall bis zu einem molaren Cl/Br-Verhältnis von ca. 90 führen.

Die aus den oben beschriebenen Prozessen resultierenden Fluide führen in ihrer anionischen Zusammensetzung zu einer relativen Abnahme an Cl und zu einer Anreicherung an Br und SO₄. Die kationischen Verhältnisse haben sich durch diese Fraktionierungsvorgänge von einer Na-Vormacht zu einer Dominanz von Mg und K verschoben.

Zur Analyse von Paläofluiden ist das Na-Cl-Br-System bisher am besten untersucht. In den Na-Cl-Br-Diagrammen (Abb. 2, 3) sind die Bereiche der Fluidzusammensetzung der jeweiligen Probengruppen wiedergegeben. Hier ist die Änderung der Zusammensetzung eines residualen Fluids während der fortschreitenden Evaporation zu erkennen. Damit besteht eine Möglichkeit zu untersuchen, auf welche Art Paläofluidе ihre Salinität erlangten. Unter gewissen Voraussetzungen kann damit auch auf die ursprüngliche Herkunft dieser Fluide geschlossen werden.

Aufgrund der oben beschriebenen Prozesse sind die molaren Verhältnisse von Na/Br und Cl/Br sehr aussagekräftig für Fluide, die von evaporitischen Prozessen erfaßt wurden bzw. für jene Fluide, die ihre Salinität dadurch erlangten, daß sie im Zuge ihrer Migration durch die Kruste Salz auflösten. Ausgehend von der Zusammensetzung des Meerwassers kann man zwei Trends erkennen: Der „Salz-Ausfällungstrend“, der einsetzt, sobald aus eindampfendem Meerwasser Halit ausfällt und durch diesen Prozeß Br im residualen Fluid im Verhältnis zu Na und Cl angereichert wird.

Im Gegensatz zur Anreicherung von Br im residualen Fluid bei der Evaporation von Meerwasser wird bei Auflösung von Salz durch ein durch die Kruste migrierendes Fluid der Br-Gehalt im Verhältnis zu Na und Cl verdünnt – der „Salz-Auflösungstrend“. Hier besteht allerdings auch die Möglichkeit bei einem sehr kleinen Verhältnis vom Fluid zum Nebengestein und bei geringen Temperaturen, daß Br im Fluid angereichert wird, wenn mächtigere Halitabfolgen inkongruent gelöst werden und Halit rekristallisiert (STOESSELL and CARPENTER, 1986). Bei dieser Auflösung von Halit fraktioniert Br bei tieferen Temperaturen in das Fluid, bei höheren allerdings in den rekristallisierten Halit.

Bei den Sideritmineralisationen der Grauwackenzone wird diese Möglichkeit nicht in Betracht gezogen, da bei der Beteiligung von mächtigeren Salzlagern zumindest bei einigen Mineralisationen Salzauflösung nachweisbar sein müßte. Derartige Fluidchemismen sind bei keinem einzigen Sideritvorkommen zu beobachten.

Die Literaturdaten über die Geochemie der Halogenide in Karbonatgesteinen (z. B. PRICE and CALVERT, 1977; MARTIN et al., 1993; RUDE and ALLER, 1991) beziehen sich fast ausschließlich auf Pauschalanalysen und nicht auf die Gehalte

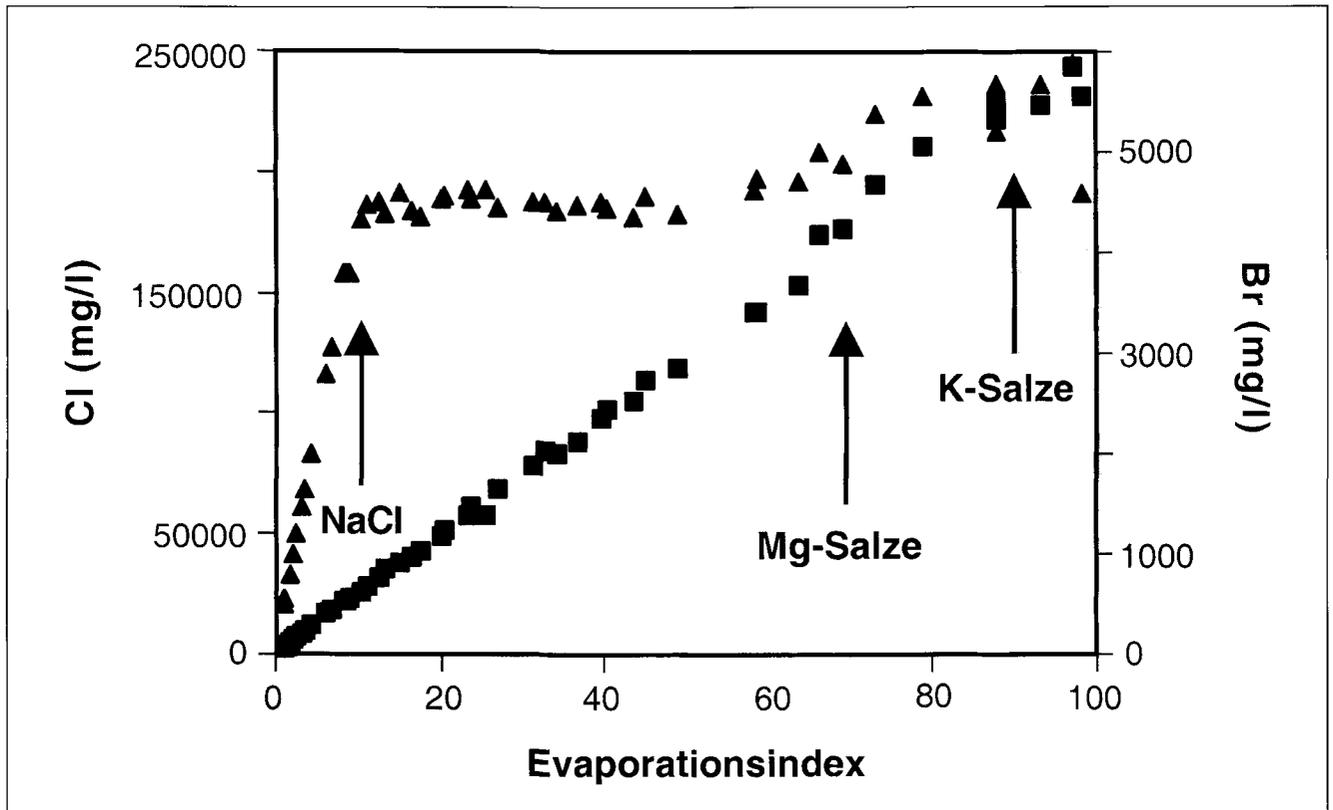


Abb. 1

Das Verhalten von Cl und Br bei fortschreitender Evaporation. Die dreieckigen Symbole stellen das Verhalten von Cl dar, die quadratischen zeigen das konservative Verhalten von Br, das im evaporitischen Fluid angereichert wird.

der laugbaren Salze, die wahrscheinlich die ursprünglichen Fluidverhältnisse besser wiedergeben als Totalanalysen, die bei organogenen Karbonaten durch biologische Fraktionierung beeinflusst sind. Es scheint, daß Br weit weniger durch Akkumulation im organischen Material angereichert wird als I, das im Zuge diagenetischer Prozesse an das Porenfluid abgegeben wird und daher kaum mehr zur Rekonstruktion der ursprünglichen Fluidcharakteristik herangezogen werden kann.

4. Beispiele für hydrothermale Fluidtrends aus den Ostalpen

4.1 Die alpinen Spatmagnesite (Karbon der Grauwackenzone und Salinarmagnesite)

Trotz umfangreicher Untersuchungen zur Genese der alpinen Spatmagnesite (MÖLLER, 1989) liegen kaum Daten über die Zusammensetzung der mineralisierenden Fluide vor. Erste Daten über die chemische Zusammensetzung der Fluide aus Einschlüssen in Magnesiten aus der Lagerstätte Radenthein sind bei TUFAR (1978) zu finden. Angaben über mikrothermometrische Daten werden hier nicht gemacht. VELASCO et al. (1987) fanden bei den Spatmagnesiten von Eugui in Spanien zwei- und dreiphasige Flüssigkeitseinschlüsse mit hohen Salinitäten (23% NaCl_{equiv.}). Die Charakterisierung der magnesitbildenden Fluide könnte ein entscheidendes Argument zur Lösung der bis heute heftig diskutierten Frage nach syngenetischer oder epigenetischer Bildung der ostalpinen Spatmagnesite liefern.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Analysen von Magnesiten und Sideriten aufgelistet. Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Untersuchungen zeigen, daß die Zusammensetzung

der Einschlußfluide der Magnesite in einem sehr engen, stark fraktionierten Bereich auf dem „Salz-Ausfällungstrend“ = „Evaporittrend“ (Abb. 2) liegt. Wichtig ist, daß dieser Trend sowohl für die Magnesite aus evaporitischem Milieu (Salinar-Magnesite, z. B. Hall in Tirol und Kaswassergraben) als auch für die Spatmagnesite (Breitenau, Wald/Schober, Häuselberg/Leoben) zutrifft und diese Gruppen daher in Abb. 2 gemeinsam als „Spatmagnesite“ geplottet wurden. Während aber die Nebengesteine der salinaren Magnesite vom Typ „Kaswassergraben“ (dunkle Dolomite) dieselbe evaporitische Zusammensetzung wie die Magnesite zeigen, scheinen die karbonen Karbonate der Veitscher Decke der Grauwackenzone, die üblicherweise die Nebengesteine der alpinen Spatmagnesite sind, Bildungen in normal marinem Milieu zu sein. Das wird dahingehend interpretiert, daß die Salinarmagnesite kogenetisch mit ihren evaporitischen Nebengesteinen (meist Gips und dunkle Dolomite) sind.

Der idente und sehr stark fraktionierte Fluidchemismus der Salinarmagnesite einschließlich ihrer Nebengesteine mit den Spatmagnesiten der Grauwackenzone zeigt, daß diese von denselben evaporitischen Lösungen gebildet wurden. Offensichtlich migrierten noch im Permoskyth während einer Riftphase diese evaporitischen Restlaugen durch die Kruste in die unterlagernden karbonen Kalke (heute: Karbon der Veitscher Decke) und verursachten dort epigenetisch-metamorphische Magnesitbildung. Wie schon die Fossilführung dieser karbonen Kalke (und Dolomite) der Veitscher Decke vermuten läßt, weist auch die Salzzusammensetzung dieser Nebengesteine der Magnesitstöcke normal marine Verhältnisse auf. Der abrupte Wechsel im Fluidchemismus zwischen den marin-sedimentären Kalken und den von hydrothermalen, evaporitischen Fluiden gebildeten Magnesiten tritt im cm-Bereich auf und ist im oben beschriebenen Sinn ein Beweis

für die epigenetische (spät-diagenetische) Natur der Spatmagnesite.

Die Wegigkeiten für die evaporitischen Laugen könnten durch ein permisches Rifting angelegt worden sein (FRANK und WEBER, 1997). Wo diese Lösungen die unterlagernden (meist) karbonen Karbonate antrafen, wurden durch metasomatische Prozesse in den reaktiven Kalken stockartige, metasomatische Spatmagnetitkörper gebildet. Diese spezielle Fluidcharakteristik ist ein eindeutiges Argument für eine epigenetische Magnetitbildung durch evaporitische Fluide. Eine evaporitische (allerdings frühdia-genetische) Genese wurde u. a. von POHL and SIEGL (1986) postuliert. Diesem Modell widerspricht allerdings der übergangslose Wechsel in der Fluidcharakteristik von extrem evaporitischen Magnesiten und Dolomiten und Kalken mit mariner Fluidcharakteristik.

4.2 Die Siderite der Grauwackenzone

Es würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem überschreiten, die „Sideritproblematik“ ausführlich zu diskutieren. Allgemein gilt besonders der Steirische Erzberg als Typuslagerstätte für metasomatische Sideritlagerstätten (POHL, 1986), obwohl auch syngenetische Modelle bis heute

heftig diskutiert werden. Erste Ergebnisse aus den Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Einschlußfluide sind bei PROCHASKA (1997) zu finden.

Die Salzanalyse kann helfen, marin-sedimentäre Bildungen zu erkennen. In diesem Fall müßten sowohl die Siderite als auch die sedimentären Nebengesteine (devonischer Sauberger Kalk) die gleichen vollmarinen Charakteristika aufweisen. Im Falle einer hydrothermal-metasomatischen Bildung sollten gravierende Unterschiede zwischen den hydrothermalen Sideriten und den sedimentären, marinen Nebengesteinen zu finden sein. Die ursprüngliche Charakteristik des hydrothermalen Fluids sollte u. U. noch zu rekonstruieren sein.

Untersucht wurden Proben der Sideritlagerstätte Erzberg und der ehemaligen Lagerstätten Radmer, Grillenberg, Schendleck, Gollrad und Sohlenalm/ Niederlpl. Die Analysen von ausgewählten Proben sind in Tabelle 1 angeführt. Im Na-Cl-Br-Diagramm (Abb. 2) liegen die Siderite der Grauwackenzone auf dem „Evaporittrend“. Wesentlich ist die Beobach-

Tab. 1

Ausgewählte Fluidanalysen von Magnesiten und Sideriten der Grauwackenzone und der Nördlichen Kalkalpen. Alle Angaben sind in ppb und beziehen sich auf 1g gelaugter Probe (5ml DDW).

Probe	Na	K	F	Cl	Br	J	SO ₂	Na/Br mol	Cl/Br mol
Sauberger Kalk									
PR-EB-13	1060	1820	30	2310	8	11,78	2680	461	651
PR-EB-12	1420	4040	45	3371	9	23,74	1696	548	844
PR-EB-33a	4360	500	1	10359	26	4,5	371	583	898
PR-EB-33b	2760	1020	13	5716	21	6,2	332	457	613
Siderit GWZ									
PR-EB-15	3640		36	12134	232	0,9	90	55	118
PR-EB-17b	11470		16	27368	677	4	307	59	91
PR-EB-27	5380	4980	79	14388	327	1,6	4407	57	99
PR-SH-1	7770		69	17957	135	1,2	244	200	300
PR-SH-2a	15140	1160	177	26958	207	2,0	724	254	294
PR-GO-2	10590		12	21633	128	3,3	730	288	381
PR-GO-4a	5720	460	82	13052	85	2,1	574	234	346
PR-GB-3	1240		52	2971	40	0,7	268	108	167
PR-GB-7	10800	880	13	22452	266	1,7	237	141	190
PR-AB-4/a	12360	1800		25523	124	1,6	396	346	464
HA-SK-1	11660	3070	262	21905	107	1,4	123	379	461
PR-SK-15	23010		35	48957	305	0,2	201	262	362
Karbonkalk									
PR-MGS-17	5360	820	26	12467	44	27,4	1851	423	639
PR-EB-25	2040	3320	39	5140	15	3,1	1646	473	772
PR-KA-21	1860	960	58	5230	17	11,6	377	380	693
Magnetit Karbon									
PR-MGS-1	1190		196	2569	27	0,5	1711	153	214
PR-MGS-2	8300		343	16741	286	14	152	101	132
PR-MGS-3	11340		576	22751	348	2,8	454	113	147
PR-MGS-4	3610		13	11015	221	1,3	61	57	112
PR-MGS-5a	3050		25	11376	278	0,7	55	38	92
Dolomit Kaswassergraben									
PR-KW-6b	17320	7440	91	26283	711	3,4	1993	85	83
PR-KW-10	5200	2760	274	22022	560	2,4	923	32	89
Magnetit Kaswassergraben									
PR-KW-1a	3080	1200	38	11259	160	0,4	826	67	159
PR-KW-4	5420	2560	41	16376	208	0,7	1792	91	177
PR-KW-6a	6460	2960	43	20360	304	1,1	4020	74	151
PR-KW-7	4800	2140	132	17248	230	0,9	6847	73	169
PR-KW-9	3680	2160	74	13081	183	1,0	2959	70	161

tung, daß die an die Erzberger Sideritvererzung angrenzenden devonischen Kalke (Saubergerkalk) noch ihre ursprüngliche vollmarine Zusammensetzung zeigen und daher nahe der Meerwasserzusammensetzung liegen.

Die Fluide aller untersuchten Sideritvorkommen der Grauwackenzone sind sehr ähnlich, und zwar unabhängig davon, ob es sich um Ganglagerstätten aus dem Permomesozoikum (z. B. Gollrad, Sohlenalm, Grillenberg) handelt oder um stockartige Lagerstätten in paläozoischen Karbonaten vom Typ Erzberg. Die Identität der Fluidzusammensetzungen spricht für eine gemeinsame einheitliche Entstehung dieser Mineralisationen. Die Form der Lagerstättenkörper wird durch die Reaktionsfähigkeit und die Kompetenz der Nebengesteine bestimmt. In den permischen Metakonglomeraten und Sandsteinen treten Sideritgänge auf, in karbonatischen Nebengesteinen werden metasomatische Sideritstöcke gebildet. Diese Mineralisationsformen und die Tatsache, daß die vererzenden Fluide „fremd“ in ihrer heutigen Umgebung sind, belegen

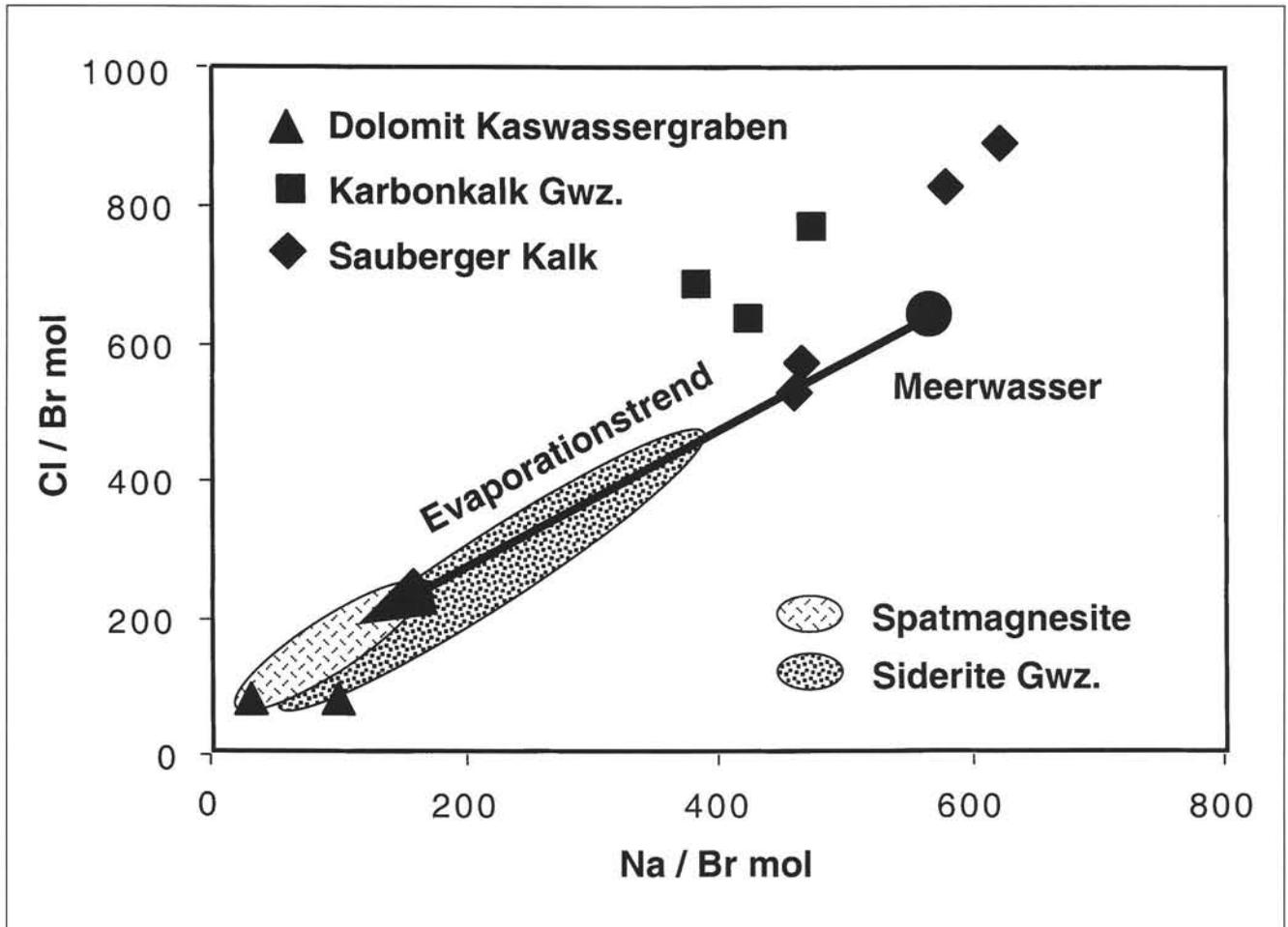


Abb. 2

Na/Br-Cl/Br-Diagramm für die Siderite und Magnesite der Grauwackenzone einschließlich ihrer karbonatischen Nebengesteine. Die Zusammensetzungen der Fluide der Magnesite und der Siderite liegen auf dem Evaporationstrend, während die Nebengesteine keine evaporitischen Signaturen zeigen.

jedenfalls den epigenetisch-hydrothermalen Ursprung der Sideritvererzungen der Grauwackenzone.

Die Beobachtungen, daß alle untersuchten Siderite der Grauwackenzone auf den Evaporittrend fallen (Abb. 2), daß permioskythische Serien gangförmig durchsetzt werden und daß die Vererzungen die alpinen tektonischen Grenzen nicht übergreifen, sind entscheidend für ein genetisches Modell für diese Mineralisationen. Ähnlich wie bei den Magnesiten scheinen permische evaporitische Meerwässer die Quelle der mineralisierenden Fluide zu sein, die allerdings im Fall der Siderite in größere Krustentiefen gelangten. Durch Alterationsreaktionen wurden diese Wässer reduzierend und laugten unter anderem Fe aus den Nebengesteinen. Derartige Alterationen an Sideritmineralisationen der Grauwackenzone wurden von PROCHASKA, 1991 beschrieben. Diese Lösungen bildeten in Abhängigkeit von der Kompetenz und der Reaktionsfähigkeit des jeweiligen Nebengesteins verschiedene Formen der Sideritmineralisationen.

Es ist entscheidend, daß der Chemismus der Fluide zeigt, daß es sich um evaporitische Restlösungen handelte. Es kann eindeutig ausgeschlossen werden, daß die Fluide ihre Salinität etwa dadurch erlangten, daß Evaporite aufgelöst wurden (z. B. durch alpidisch metamorphe Fluide), da dann die Proben im Na-Cl-Br-Diagramm auf dem „Halit-Auflösungstrend“ liegen müßten. Ein derartiges Modell für die Genese der Siderite der Grauwackenzone wurde zuletzt von BELOCKY (1992) bzw. von POHL and BELOCKY (1994) diskutiert.

5. Zusammensetzung der löslichen Salze bei sedimentären Karbonaten

Im Gegensatz zu den hydrothermalen Karbonaten ist in diesem Fall die Herkunft und Natur der mittels der hier beschriebenen Methode gelaugten Salze nicht eindeutig bestimmt (Mikroeingüsse, residuale Salze an Korngrenzen etc.). Es können mehrere Probengruppen bzw. chemische Trends erkannt werden, die sich entsprechend des Bildungsmilieus dieser Karbonate auch deutlich unterscheiden. Ausdrücklich ist festzustellen, daß die Probenzahl der bisher untersuchten sedimentären Karbonate noch zu gering ist, um eindeutige Schlußfolgerungen zu ziehen, es sollen aber die sich abzeichnenden Trends vorgestellt werden. Die bisher durchgeführten Analysen sind in Tabelle 2 angeführt. In Abb. 3 werden daher auch wegen der geringen Probenzahl nur die analysierten Proben geplottet und nicht pauschale Bereiche wie im Fall der hydrothermalen Karbonate (Abb. 2).

Relativ eindeutig interpretierbar sind die Trends der chemischen Zusammensetzung bei den schwarzen Dolomiten des Kaswassergrabens (Abb. 2) und bei den Gutensteiner Kalken und Dolomiten (Abb. 3). Die Proben von den Salinarmagnesiten stammen vom Magnesitvorkommen Kaswassergraben (zwischen gipsführenden Folgen im Liegenden und Gutensteiner Kalken im Hangenden) und von Hall in Tirol. Die Gutensteiner Kalke sind von der Typlokalität und von anderen Lokalitäten aus den Ostalpen.

Im Na-Cl-Br-Diagramm liegen diese Proben mit einer ausgezeichneten Korrelation auf dem „Evaporitrend“. Die Zusammensetzung der gelaugten Salze reicht von extrem evaporitisch bis etwa zur Meerwasserzusammensetzung und spiegelt wohl den allmählichen Übergang von den permischen salinaren, evaporitischen Verhältnissen zum vollmarinen Milieu wider. Die obertriadischen Plattformkarbonate zeigen keine einheitliche Zusammensetzung. Sie plotten generell in Nähe der Meerwasserzusammensetzung, es treten allerdings auch Proben auf, die deutlich höhere Cl/Br- und Na/Br-Verhältnisse aufweisen. Im Fall des Dachsteinkalkes, wo sowohl Meerwasserzusammensetzung auftritt als auch Salzzusammensetzungen, die in den Bereichen von Flußwässern oder meteorischen Wässern liegen, könnte die Erklärung bei den wechselnden Bedingungen in diesem Sedimentationsmilieu zu finden sein. In den Bereichen der Kalkbänke, die trockenfallen und durch eine meteorische Diagenese charakterisiert sind (z. B. im Lofar-Zyklus), treten derartige Fluidverhältnisse auf.

Dolomitierungsvorgänge (Hauptdolomit) scheinen aufgrund der Na-Cl-Br-Verhältnisse nicht auf evaporitische Lösungen zurückzuführen zu sein. Die meisten Dolomite liegen ebenfalls im Bereich der Meerwasserzusammensetzung. Allerdings sind gerade zu dieser Problematik noch weitere wesentlich umfangreichere systematische Untersuchungen nötig.

Zu Vergleichszwecken wurden auch jurassische und neogene marine Kalke untersucht (Abb. 3). Zwei Proben aus dem oberen Jura der Waschbergzone (Ernstbrunner Kalk) spiegeln die marinen Bildungsverhältnisse wider. Im Gegensatz dazu zeigen eine Probe von Lithothamnien und eine Probe einer Muschelschale aus der Lagenidenzone der Molasse vom Meerwasser abweichende Verhältnisse. Weiters wurden einige rezente Muschelschalen aus der Adria beprobt.

Die Zusammensetzung der Muschelschalen zeigt deutlich niedrigere Cl/Br-Verhältnisse als das Meerwasser (Abb. 3). Die Na/Br-Verhältnisse sind z. T. extrem stark erhöht (Pectenschale aus dem Leithakalk). Weiters zeigen sowohl die rezenten als auch die fossilen Muscheln sehr hohe SO₄/Cl- und Na/Cl-Verhältnisse im Vergleich zur Meerwasserzusammensetzung. Dies steht im Einklang mit Arbeiten, die den Spurenelementchemismus von marinen Organismen mit dem Paläomilieu und mit diagenetischen Prozessen in Beziehung stellen (z. B. GROSSMAN et al., 1996, RATHBURN and DE DECKKER, 1997). Der

Tab. 2

Analysen der extrahierbaren Salze von verschiedenen ostalpinen Kalken und Dolomiten. Zum Vergleich mit rezenten Kalkschalern sind einige Analysen von Muschelschalen aus der Adria angeführt. Alle Angaben sind in ppb und beziehen sich auf 1g gelaugter Probe (5ml DDW).

Probe	Na	K	F	Cl	Br	J	SO ₄	Na/Br mol	Cl/Br mol
Gutensteiner Kalk									
PR-KA-7	5700	1180	240	10954	51	22,1	1978	388	484
PR-KA-10	12780	860	375	19642	85	7,7	2565	523	521
PR-KA-4	5880	1740	322	13381	35	3,3	777	584	862
PR-KW-11	2940	880	259	5510	28	1,2	2329	365	444
LU4/96	5540	1280	479	8941	33	32,4	8307	583	611
LU4a/96	4540	1020	547	7557	27	32,1	4493	584	631
La6/96	2220	360	97	4346	30	4,8	4465	257	327
PR-KW-11	2940	880	259	5510	28	1,2	2329	365	444
Hauptdolomit									
PR-KA-3	22280	820	120	27833	109	8,1	2637	710	576
PR-KA-3	22880	480	121	26290	111	5,3	2915	716	534
PR-KA-12	1480	400	79	2484	10	3,6	2873	514	560
Dachsteinkalk									
PR-KA-11	2020	420	61	2837	12	59,0	4331	585	533
PR-KA-14	1320	840	133	2125	11	76,2	5327	417	435
PR-KA-15	3140	1380	57	4191	9	84,3	4959	1213	1050
Tithonkalk									
PR-KA-18	1920	140	50	3977	13	81,6	3056	513	689
PR-KA-19	440	260	21	1073	3	29,8	2300	510	806
Leithakalk									
PR-KA-16a	1500	2660	288	728	4	3,1	2780	1303	410
PR-KA-16b	15580	560	246	686	3	4,3	32331	18050	515
Muschelschalen/Adria									
PR-KA-33	21880	1680	273	7106	58	1,2	20940	1311	276
PR-KA-34	24360	1240	81	4925	64	1,4	20757	1323	173
PR-KA-35	19220	800	52	3905	32	0,2	12728	2088	275
PR-KA-36	19240	1080	213	3356	41	1,0	25567	1631	184
PR-KA-37	17260	920	216	3117	33	0,9	20231	1818	213

allgemeine Trend, der auch in dieser Arbeit beobachtet wurde, zeigt, daß diagenetische Prozesse den Na- und den SO₄-Gehalt der Kalkschalen vermindern.

Generell kann für die bisherigen Untersuchungen der Zusammensetzung der löslichen Anteile von Kalken und Kalkschalern folgende Aussage getroffen werden:

Kalke und Dolomite aus evaporitischem Milieu belegen durch ihre Lage auf dem Evaporitrend im Na-Cl-Br-Diagramm deutlich ihre Abstammung aus marin-evaporitischen Eindampfungsbecken.

Marine Kalke spiegeln häufig die Meerwasserzusammensetzung wider, obwohl marine Kalkschaler davon sehr deutlich abweichen. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, daß der Anteil an anorganisch gefälltem Karbonat der untersuchten Proben so groß ist, daß sich dadurch eine Zusammensetzung nahe dem Meerwasser ergibt. Der geringe Gehalt an organischem Detritus wäre demnach zu gering, um diese Elementverhältnisse wesentlich zu beeinflussen. Es könnte aber auch sein, daß diagenetische Fluide mariner Zusammensetzung die hohen Na/Br- und die niederen Cl/Br-Elementverhältnisse modifizieren und so sekundär eine marine Fluidcharakteristik erzeugen.

Dolomite aus den nicht evaporitischen, mitteltriadischen Serien liegen nahe der Meerwasserzusammensetzung. Nähere Untersuchungen mit der hier vorgestellten Methode zum

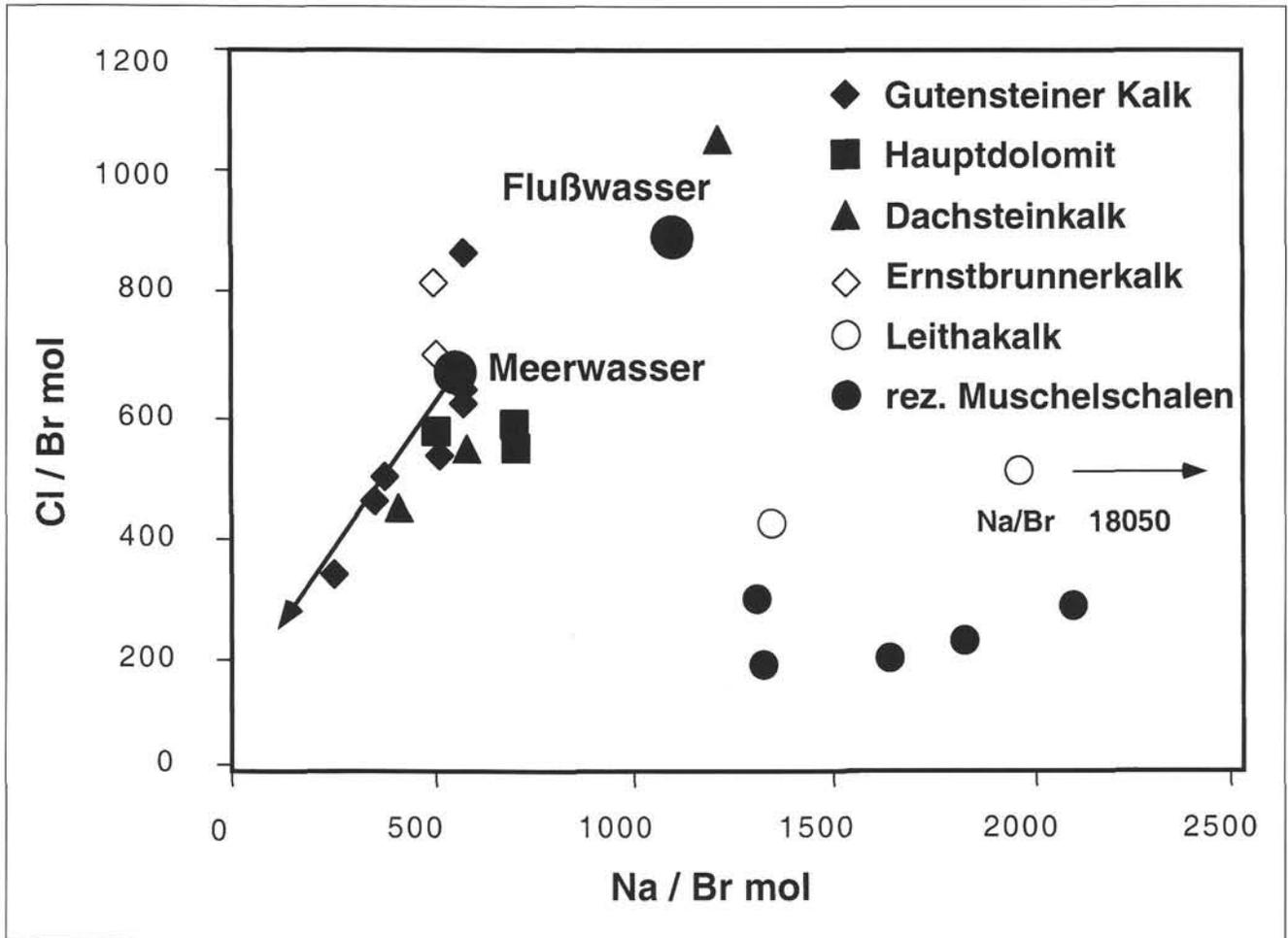


Abb. 3

Na/Br-Cl/Br-Diagramm für verschiedene ostalpine Karbonate. Der Pfeil gibt die Richtung des Evaporationstrends an.

„Dolomitproblem“ könnten helfen, die Vorgänge zu klären, die bei der Dolomitisierung großer Karbonatkomplexe stattfinden.

Literaturverzeichnis

- BELOCKY, R., 1992: Regional vergleichende Untersuchung lagerstättenbildender Fluide in den Ostalpen als Hinweis auf eine mögliche metamorphe Ableitung. – Bswg. geol.-paläont. Diss., **14**, 103 S., TU Braunschweig.
- BOTTRELL, S. H., YARDLEY, B. W. D. and BUCKLEY, F., 1988: A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes. – *Bulletin Mineral.*, **111**, 279-290.
- FRANK, W. und WEBER, L., 1997: Lagerstättenbildung im Zusammenhang mit Metamorphosevorgängen. – In: L. WEBER (ed.): *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs*, Archiv f. Lagerstättenforschung, **19**. – 542-544, Wien (Geolog. Bundesanstalt).
- GROSSMAN, E. L., MUI, H. S., ZHANG, C. L. and YANCEY, T. E., 1996: Chemical variation in Pennsylvanian brachiopod shells – diagenetic, taxonomic, microstructural, and seasonal effects. – *Journal of Sedimentary Research Section A*, **66**, 1011-1022.
- HALL, W. E. and FRIEDMAN, I., 1963: Composition of fluid inclusions, Cave-in-rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district. – *Economic Geology*, **58**, 886-911.
- KESLER, S. E., MARTINI, A. M., APPOLD, M. S., WALTER, L. M., HUSTON, T. J. and FURMAN, F. C., 1996: Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi valley-type deposits, Appalachian basin: Constraints on solute origin and migration paths. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60** (2), 225-233.
- MARTIN, J. B., GIESKES, J. M., TORRES, M. and KASTNER, M., 1993: Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origins. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **57**, 4377-4389.
- MATTENKLOTT, M., 1994: Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen, Kriterien für die Genese mariner Evaporite. – Diss., 214 S., TU Clausthal.
- MCCAFFREY, M. A., LAZAR, B. and HOLLAND, H. D., 1987: The evaporation path of seawater and coprecipitation of Br- and K+ with halite. – *J. Sediment. Petrol.*, **57**, 928-937.
- MÖLLER, P., 1989: Magnesite – geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-Carbonates. – Monograph Series on Mineral Deposits, **28**, 300 S., Berlin (Gebrüder Borntraeger).
- POHL, W., 1986: Comparative metallogeny of siderite deposits. – *Österr. Akad. Wiss., Schriftenreihe d. Erdw. Kommission*, **8**, 271-282.
- POHL, W. and BELOCKY, R., 1994: Alpidic metamorphic fluids and metallogenesis in the Eastern Alps. – *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, **86**, 141-152.
- POHL, W. and SIEGL, W., 1986: Sediment – hosted magnesite deposits. – In: K. H. WOLF (ed.): *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits*. – 223-310, Amsterdam.
- PRICE, N. B. and CALVERT, S. E., 1977: The contrasting geochemical behaviours of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **41**, 1769-1775.
- PROCHASKA, W., 1991: Beispiele für alpidisch-hydrothermale Lagerstättenbildung in den Ostalpen. – *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, **121**, 129-148.

- PROCHASKA, W., 1997: Formation of different siderite provinces during the Alpine tectono-metamorphic event in the Eastern Alps of Austria: In: H. PAPUNEN (ed.): Mineral Deposits – Research and Exploration. Where do they meet? Proceedings of the 4th Biennial Meeting of Society of Applied Geology Turku 1997. – 845-848, Rotterdam (Balkema).
- RATHBURN, A. E. and DE DECKKER, P., 1997: Magnesium and strontium composition of recent benthic foraminifera from the Coral Sea, Australia and Prydz Bay, Antarctica. – *Marine Micropaleontology*, **32**, 231-248.
- REIMANN, C. and DE CARITAT, P., 1998: Chemical elements in the environment. – 398 S., Berlin (Springer).
- RUDE, P. D. and ALLER, R. C., 1991: Fluorine mobility during early diagenesis of carbonate sediment: An indicator of mineral transformation. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **55**, 2491-2509.
- STOESSELL, R. K. and CARPENTER, A. B., 1986: Stoichiometric saturation tests of $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x$ and $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **50**, 1465-1474.
- TUFAR, W., 1978: Flüssigkeitseinschlüsse in Baryten aus dem Grazer Paläozoikum (Steiermark) und in Magnesiten von Radenthein (Kärnten). – *Joanneum, Mineralog. Mitt. bl.*, **46**, 27-37.
- VELASCO, F., PESQUERA, A., ARCE, R., and OLUEDO, F., 1987: A contribution to the ore genesis of the magnesite deposit Eugui, Navarra (Spain). – *Mineral. Deposita*, **22**, 33-41.
- VIETS, J. G. and LEACH, D. L., 1990: Genetic implications of regional and temporal trends in ore fluid geochemistry of Mississippi Valley-type deposits in the Ozark region. – *Economic Geology*, **85**, 842-861.

Manuskript eingegangen am: 14. 12. 1998 ●

Revidierte Fassung eingegangen am: 07. 09. 1999 ●

Manuskript akzeptiert am: 20. 09. 1999 ●