



Zur Diagenese des Karawanken-Nordstammes (Österreich/Slowenien): Spätriassische, epigenetische Blei-Zink-Vererzung und mitteltertiäre, hydrothermale Karbonatzementation

JOACHIM KUHLEMANN*)

36 Abbildungen, 5 Tabellen und 4 Tafeln (Beilagen)

Österreich
Slowenien
Kärnten
Karawanken
Geochemie
Diagenese
Pb-Zn-Vererzung

Österreichische Karte 1 : 50.000
Blätter 202, 203, 204, 211, 212, 213

Inhalt

Zusammenfassung	58
Abstract	58
Povzetek	59
1. Einleitung	59
1.1. Problemstellung, Zielsetzung und Strategie	60
1.2. Arbeitsgebiet	60
1.3. Geologischer und tektonischer Überblick	60
1.4. Lage der Lagerstätten	62
2. Material und Methoden	64
2.1. Erz- und Zementproben	64
2.2. Methoden	64
3. Diagenese	65
3.1. Einführung	65
3.2. Zementstratigraphische Ergebnisse	65
3.2.1. Gefüge und Kathodolumineszenz von Zementen der tiefen Versenkungsdiagenese	66
3.2.2. Stratigraphische Verbreitung der epigenetischen Zemente	67
3.2.3. Isotopenverhältnisse	68
3.3. Diskussion	70
3.3.1. Bildungsbedingungen des „replacement dolomite“	70
3.3.2. Generelle Bedingungen der epigenetischen Klüftungs- und Zementationsphasen	70
3.3.3. Bildungszeiten und -bedingungen der Karbonatzemente der tiefen Versenkungsdiagenese	71
3.4. Zusammenfassung	75
4. Die obertriassische Vererzung	76
4.1. Einführung	76
4.2. Ergebnisse	76
4.2.1. Kristallhabitus, Verwachsungsgefüge und Kathodolumineszenz der Minerale der Vererzung	76
4.2.2. Erzgefüge und Form der Erzkörper	77
4.2.3. Relative Abfolge der Minerale innerhalb der Zementstratigraphie	80
4.2.4. Regionale Verteilung der Erz- und Gangartminerale	81
4.2.5. Verbreitung der Minerale im Schichtprofil	81
4.2.6. Charakteristik, regionale Variabilität und Spurenelementverteilung der Zinkblendegenerationen	84
4.2.7. Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden und Sulfaten	88
4.2.8. Spurenelemente in Wulfeniten	88
4.2.9. Flüssigkeitseinschlüsse in Fluoriten und Zinkblenden	89

*) Anschrift des Verfassers: Dr. JOACHIM KUHLEMANN, Geologisch-Paläontologisches Institut, Universität Tübingen, Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen.

4.3. Diskussion	89
4.3.1. Kathodolumineszenz und Spurenelementgehalte der Zinkblendegenerationen	89
4.3.2. Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden und Sulfaten	94
4.3.3. Zur Genese der Vererzungsphasen	98
4.3.3.1. Primäre Vererzungsphase	98
4.3.3.2. Zur Genese der sekundären Vererzungsphase und späterer Mineralisationen innerhalb der Karbonatzement-Generationen	102
4.3.3.3. Zur Genese später Gangartminerale und von Erzen der Oxidationszone	103
5. Modell zur Diagenese und Vererzung der obertriassischen Pb-Zn-Lagerstätten und des umgebenden Karbonatgesteins	104
Dank	105
Literatur	107
Anhang	112

Zusammenfassung

Die karbonatgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten und die mesozoische bis tertiäre Schichtfolge des Karawanken-Nordstammes (Österreich/Slowenien) wurden auf ihre diagenetische Entwicklung hin untersucht. Die überwiegend schichtgebundenen Pb-Zn-Lagerstätten sind in mittel- bis obertriassischen Plattformkarbonaten eingebettet, die teilweise durch eine hohe primäre Porosität gekennzeichnet waren. In derartigen Faziesbereichen wurden während der oberflächennahen Diagenese und der flachen Versenkungsdiagenese verbreitet meteorisch-vadose und marin-phreatische Zemente gebildet. Diese Diagenese wurde von einer Rekristallisation und/oder Dolomitisation („replacement dolomite“) abgeschlossen.

Die Karbonatzementation der tiefen Versenkungsdiagenese umfaßt zwei Generationen von Satteldolomiten und drei Generationen von Blockkalziten. Die relative Datierung der Erzbildungsphasen mit Hilfe dieser Zementabfolge ergab, daß die primäre Erzbildung, bestehend aus der Abfolge $\text{ZnS} - \text{FeS}_2 - \text{PbS} - \text{CaF}_2 - \text{BaSO}_4$, nach dem Abschluß der flachen Versenkungsdiagenese und vor der Bildung des „klaren Satteldolomits“, des ersten Zements der tiefen Versenkungsdiagenese, erfolgte. Die Zinkblende besteht aus einer Abfolge von Wachstumsphasen, die durch optische Methoden unterschieden und durch ihre Spurenelementzusammensetzung charakterisiert werden können. Diese systematischen Veränderungen umfassen Anreicherungen von Fe, Tl, As und Ge am Anfang und am Ende der Zinkblendenabfolge. Der mittlere Teil der Abfolge besteht aus zwei blau lumineszierenden Zinkblenden mit relativ niedrigen Spurenelementgehalten, zwischen denen eine orange bis rot lumineszierende Zinkblende mit Anreicherungen von Cu, Cd, Pb und Ag eingeschaltet ist.

Die Spurenelementzusammensetzung der Zinkblendetypen läßt einen Bezug zu vier lithologischen Einheiten als Stoffquellen erkennen. Die Spurenelementmuster in frühgebildeten „Schalenblenden“ deuten auf Beziehungen zu den Partnach-Schichten, in Typ „hellblau“ zu anisischen bis karnischen Plattformkarbonaten, in Typ „rot“ zu permoskythischen Siliziklastika und in den Typen „dunkelblau“ und „braun“ zum metamorphen Basement hin.

Die Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiderzen sind überwiegend auf biogene Reduktion triassischen Meerwassersulfats zurückzuführen. Die Isotopenverhältnisse zeigen eine gewisse Bindung an die Mineralart. So sind Eisensulfide und Schalenblende durch relativ leichte, körnige Zinkblende hingegen durch relativ schweren Schwefel gekennzeichnet. Körnige Zinkblenden, d.h. alle außer Schalenblende, weisen zur jüngeren Generation hin eine leichte Anreicherung leichten Schwefels auf. Die Abfolge der Zinkblendegenerationen kann in diversen Erzkörpern aller stratigraphischen Niveaus von Ladin bis Unter-Nor gefunden werden. Dies deutet auf einen einmaligen, aber länger andauernden Mineralisationsvorgang hin, der frühestens im mittleren Nor stattgefunden haben kann. Der ascendente Aufstieg metallreicher hydrothermalen Lösungen könnte durch starken Wärmefluß in Zusammenhang mit der beginnenden Öffnung der Tethys ausgelöst worden sein. Eine grundsätzliche Unterscheidung von „alpinem Vererzungstyp“ und „Mississippi Valley-type“-Lagerstätten ist im Fall der hier untersuchten Lagerstätten nicht gerechtfertigt.

Der dieser ersten Vererzungsphase folgende „klare Satteldolomit“ kommt in Schichten im Hangenden des oberrösisch-unterrhätischen Plattenkalks nicht mehr vor. Der Zement wurde wahrscheinlich in Verbindung mit der Extensionstektonik des sich öffnenden Tethys-Ozeans im Lias gebildet.

Eine zweite, bleibetonte Erzbildungsphase entstand vermutlich durch partielle Mobilisation der älteren Erzkörper. Die Vererzungsphase wird durch „zonierten Blockkalzit“ postdatiert. Im Verlauf der späteren Karbonatzementation wurden nur Spuren von Sulfiden und Fluorit gebildet.

Alle Blockkalzite („zonierter“, „korrosiver“ sowie „einheitlicher Blockkalzit“) können von der Basis des Alpinen Muschelkalks (Anis) bis in den eoänen Nummulitenkalk verfolgt werden. Der eingeschaltete „wolkige Satteldolomit“ wurde in den Kalksteinabfolgen im Hangenden der Adneter Schichten (Lias) wahrscheinlich infolge fortschreitender Reaktion der Lösung mit dem Nebengestein nicht mehr ausgebildet. Diese Zemente wurden vermutlich zwischen Oberoligozän und Mittelmiozän bei hohen Temperaturen gebildet. Der gravitative Abstrom karbonat- und CO_2 -gesättigter hydrothermalen Formationswässer von den sich hebenden Zentralalpen und die schlagartige Verbesserung der Kluftporosität durch tektonische Ereignisse werden als wichtige Mechanismen bei der Bildung dieser Karbonatzemente angesehen. Nach der Bildung von „blauem“ Anhydrit und Coelestin bei erhöhten Temperaturen setzte mit dem Beginn der Heraushebung der Karawanken im Obermiozän die Oxidation der Erzkörper unter meteorischen Bedingungen ein.

Diagenesis of the Northern Karavanke Mountains (Austria/Slovenia): Late Triassic, Epigenetic Lead-Zinc Deposits and Mid-Tertiary, Hydrothermal Carbonate Cementation

Abstract

Carbonate-hosted Pb-Zn ore deposits and Mesozoic to Tertiary beds of the Northern Karavanke mountains (Austria/Slovenia) have been studied for their diagenetic development. The strata-bound Pb-Zn deposits occur within platform carbonates of middle to upper Triassic age. These carbonates are partly characterized by a high primary porosity formed in inter- to supratidal environments. Especially within these facies units meteoric-vadose and marine phreatic cements have formed during subsurface to shallow burial diagenesis, terminating in a widespread dolomitization and/or recrystallization phase. The carbonate cementation during deep burial diagenesis includes two generations of saddle dolomite and three generations of blocky calcite. Relative dating of the ore mineralization phases using this sequence of carbonate cements reveals that the ore formation, comprising the succession $\text{ZnS} - \text{FeS}_2 - \text{PbS} - \text{CaF}_2 - \text{BaSO}_4$, started after shallow burial diagenesis and terminated before the formation of „clear saddle dolomite“, this being the first cement formed under deep burial conditions.

The sphalerite consists of distinct growth phases observed by optical methods and characterized by changes of the trace element composition. These systematic changes include enrichment of Fe, Tl, As and Ge both at the beginning and at the end of the sphalerite succession. The central part of the succession consists of two types of sphalerite, generally poor in trace elements and exhibiting blue luminescence, divided by an orange to red luminescing sphalerite with enrichments of Cu, Cd, Pb and Ag.

The geochemical composition of the sphalerite types provides the basis for the identification of four lithological units as potential sources of the metal-rich brines. The trace elements indicate a connection between sphalerite type "schalenblende" and Partnach beds, between "light blue" type and Anisian to Carnian platform carbonates, between "red" type and Permoskythian siliciclastic rocks and between "darkblue" and "brown" type and the metamorphic basement.

Sulfur isotope evidence indicates that biogenically reduced marine sulfate was the source of the sulfur component of the ore minerals. The isotope composition partly depends on the mineral type. Iron sulfides and "schalenblende" contain relatively light, coarse sphalerite relatively heavy sulfur. Towards the younger generations coarse sphalerites (all sphalerites except "schalenblende") are slightly enriched with light sulfur.

The sphalerite growth phases can be identified in most of the ore bodies from Ladinian to lower Norian strata. This indicates a single but relatively long lasting mineralization event that can be dated to be at least of middle Norian age. The ascension of metal-rich hydrothermal brines was probably induced by a high heat flow due to the onset of rifting of the Tethys ocean. A separation of "Alpine type" ore deposits from Mississippi Valley-type deposits seems not to be justified.

The "clear saddle dolomite" postdating the first ore formation phase cannot be found in strata younger than lowermost Rhaetian. A Liassic time of formation, linked to extensional tectonics due to the opening of the Tethys ocean, is most likely.

A second ore mineralization stage probably represents a partial mobilization of the earlier formed ore bodies. This ore formation phase is postdated by "zoned blocky calcite". Only very small amounts of ore minerals have formed during the later carbonate cementation.

All blocky calcites ("zoned", "corrosive" and "uniform" type) have been traced from Anisian up to Eocene strata. "Cloudy saddle dolomite", formed after "zoned blocky calcite", has not been found in strata younger than Liassic beds due to progressing reaction of the solution with limestone wall rock. These carbonate cements formed at high temperatures, probably between upper Oligocene to middle Miocene times. The cement formation has probably been triggered by the uplift of the Central Alps, due to a topographically driven flow of carbonate- and CO_2 -saturated hot brines, and the sudden tectonic creation of fracture porosity.

"Blue" anhydrite and celestine have formed after "uniform blocky calcite" under elevated temperatures. Due to the onset of uplift of the Northern Karawanks in the upper Miocene meteoric conditions prevailed and accordingly the oxydation of the ore bodies began.

Povzetek

Preučevali smo diagenetski razvoj mezozojskih in terciarnih karbonatnih sedimentov in generzo Pb-Zn rud v triasnih karbonatnih kamninah. Pb-Zn plastnata orudenja nastopajo v skladovnici na platformi nastalih zgornjetriasnih karbonatov medplimskega in nadplimskega faciesa z visoko poroznostjo. Meteorni-vadozni in morski freatični cement sta nastajala v sindiagenezi na površini ali plitvo v sedimentu ter v zgodnji diagenezi nekoliko globlje pod površjem. Cementaije se je nadaljevala globoko v sedimentu z obsirno dolomitizacijo in rekristalizacijo.

Poznodiagenetski karbonatni cement tvorita dve generaciji sedlatega dolomita in tri generacije debeložrnatega kalcita. Zaporedje karbonatih cementov in drugih jalovinskih ter rudih mineralov kaže, da je orudenje nastalo v naslednjem zaporedju: $\text{ZnS} - \text{FeS}_2 - \text{PbS} - \text{CaF}_2 - \text{BaSO}_4$, ki so bili izločeni po zgodnji diagenezi. Sfalerit je značilno conaren. Različne generacije so lahko opazne predvsem pri uporabi katodoluminescence. Razlike pripisujemo spremenljivosti sestave slednih prvin. Značilne so višje vsebnosti Fe, Ti, As in Ge v začetni in zaključni fazi izločanja sfalerita.

Vmesni fazi modro luminiscirajočega sfalerita vsebujeta malo slednih prvin. Loči pa ju rdeče luminiscirajoči sfalerit, bogatejši s Cu, Cd, Pb in Ag. Na podlagi geokemične variabilnosti različnih sfaleritnih generacij sodimo, da so bile vir slanih rudnih raztopin štiri litološke enote.

Opisano zaporedje smo našli v večini rudnih teles v ladinjskih od spodnjemorijskih plasteh. Verjetno je nastalo v fazi orudenja med zgornjim norijem in spodnjim liasom. Konvekcijsko dvigovanje s kovinami obogatenih toplih rudonosnih slanec je bilo povezano s povečanim toplotnim tokom ob začetku odpiranja Titide.

„Čistega“ sedlastega dolomita, ki sledi prvi fazi orudenja, ni najti v plasteh, ki so mlajše od spodnjega dela retijskih plasti. Verjetnost liasne starosti povezujemoz ekstenzijsko tektoniko in odpiranjem Tetide.

Drugo fazo orudenja, ki nastopa za "cistim" sedlastim dolomitom, ponovno tvori zaporedje $\text{ZnS} - \text{FeS}_2 - \text{PbS} - \text{CaF}_2 - \text{BaSO}_4$, ki predstavlja mobilizacijo starejših rudnih teles. Verjetno je potekala med srednjo in zgornjo kredo. Zelo majhna količina rudnih mineralov je nastala v času rasti kasnejših karbonatnih cementov, ki jih lahko sledimo do eocenskih plasti. Menimo, da so nastali med zgornjim oligocenom in srednjim miocenom. Nastanek cementov je sprožilo dviganje Alp in sčasno dvigovanje tokov slanih pornih raztopin, nasitenih s karbonatom oziroma s CO_2 .

Termalni gradient pri površini je bil verjetno porišan, saj sta pri povišanih temperaturah nastala „modri“ anhidrit in celsetin.

V zgornjem miocenu se je zaradi tektonskih deformacij ob dvigovanju Karavank in razpoklinske poroznosti postopno povečeval vpliv meteoricnih vod, ki so sprožile začetek oksidacije rudnih teles.

1. Einleitung

Die Blei-Zink-Lagerstätten der Karawanken stehen seit vielen Jahrhunderten im Abbau. Spätestens seit dem 19. Jahrhundert richtete sich das Interesse der Forscher nicht nur auf die Verbesserung der Explorationsstrategie, sondern auch auf ein allgemeines Verständnis der Lagerstättenogenese. In neuerer Zeit gewinnt der weltweite systematische Vergleich von karbonatgebundenen Blei-Zink-Lagerstätten verschiedenen Alters zunehmende Bedeutung in der wissenschaftlichen Diskussion.

Die noch in Abbau befindliche Lagerstätte von Bleiberg-Kreuth (Österreich) und die seit April 1993 von der Schließung betroffene Lagerstätte Mezica (Slowenien) sind aufgrund ihrer ökonomischen Bedeutung in der Region intensiv untersucht worden. Über die genetische Ähnlichkeit dieser Lagerstätten und zahlreicher lokaler Erzvorkommen der Karawanken besteht Einigkeit; gleichwohl wurden in der Vergangenheit sehr widersprüchliche Modelle zur Genese entwickelt.

Die älteren Auffassungen einer alpidischen, posttektonischen Vererzung in Zusammenhang mit dem „Aufstieg des Tauern-Granits“ (TORNQUIST, 1927; PETRASCHECK, 1931; HOLLER, 1953) gelten als widerlegt. Als heute gängige Lehrmeinung ist das Modell einer syngenetischen oder synsedimentären Vererzung durch submarine Hydrothermalen mit späterer komplexer Umbildung anzusehen (z.B. SCHNEIDER, 1954; SCHROLL & WEDEPOHL, 1972, 1983; ZORC, 1955; SCHULZ, 1964; STRUCL, 1965; HEIN, 1986; CERNY 1989).

Weitere Theorien deuten die Vererzungen folgendermaßen:

- Alpidische, posttektonische, regenerative Bildung infolge der Mobilisation variszischer Erzanreicherungen (GRAFENAUER, 1958).
- Epigenetische, hydrothermale Bildung in Zusammenhang mit dem mittelttriassischen Vulkanismus (GRAFENAUER, 1965).

- Oberflächennahe, hydrothermale Karstvererzung (DZULYNSKI & SASS-GUSTKIEWICZ, 1977).
- Intern-sedimentäre Karstvererzung unter Mobilisation metastabiler Erzmineralphasen (BECHSTÄDT, 1978; BECHSTÄDT & DÖHLER-HIRNER, 1983).
- Epigenetische hydrothermale Bildung infolge obertrias-sischer bis unterkretazischer Dehnungstektonik (ZEEH, 1990).

Mit der Einordnung der Vererzungsvorgänge in die Abfolge der Karbonatzementation wurde von ZEEH (1990) und KUHLEMANN et al. (1992) ein neuer Weg zur Klärung der offenen Fragen beschritten. Eine absolute Datierung der ostalpinen Vererzungen mit radiometrischen Methoden ist noch nicht realisiert worden, obwohl in anderen, insbesondere den Pb-Zn-Lagerstätten Amerikas, mehrere Methoden mit Erfolg angewendet werden konnten (SANGSTER, 1986; NAKAI et al., 1992; BRANNON, 1993; CHESLEY & HALLIDAY, 1993).

Die Einordnung der Vererzungsphasen in die Karbonatdiagenese erlaubt zunächst deren relative Datierung. Die Bildungsbedingungen der Karbonatzemente können entsprechend bekannter Diagenesestadien abgeschätzt und z.B. durch Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen und durch Bestimmung der Isotopenzusammensetzungen genauer beschrieben werden.

1.1. Problemstellung, Zielsetzung und Strategie

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Karbonatzementation und der Vererzung.

Zu Beginn der Untersuchung wird die Frage geklärt, ob die für die Wetterstein-Formation des westlichen Drauzuges von ZEEH (1990) erarbeitete Zementstratigraphie auf den Karawanken-Nordstamm übertragbar ist. Die epigenetischen Karbonatzemente werden dann durch datierte Schichtprofile zum Hangenden hin bis zu ihrem Aussetzen verfolgt, um die frühestmögliche Bildungszeit festzulegen. Mit Hilfe dieses zementstratigraphischen Rahmens kann die Erzparagenese mehreren Phasen zugeordnet und näherungsweise datiert werden. Isotopengeochemische Untersuchungen der Erz- und Gangminerale ermöglichen Rückschlüsse auf deren Herkunft.

Im Laufe der Bearbeitung stellte sich heraus, daß eine Abfolge von Zinkblenden mit gleichartigem Kathodolumineszenzverhalten über die Karawanken hinaus verfolgt werden kann. Da diese Abfolge Rückschlüsse auf die Herkunft der Erze sowie die Bildungszeit und den Ablauf der

Vererzung ermöglicht, wird hier auf die geochemische Untersuchung dieser Zinkblendegenerationen besonderes Gewicht gelegt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Vererzungsvorgänge in den Rahmen der Diagenese einzubinden und diese Prozesse geochemisch zu charakterisieren. Weiterhin sollen die epigenetischen Zementationsereignisse und die Erzbildungsphasen absoluten Bildungszeiträumen innerhalb der Tektogenese der Karawanken zugewiesen werden, um ein Gesamtverständnis der geodynamischen Abläufe zu ermöglichen.

1.2. Arbeitsgebiet

Das Arbeitsgebiet erstreckt sich von Villach bis Mislinja südöstlich von Slovenj Gradec (Abb. 1). Der nur 5 bis 8 km breite Höhenzug des Karawanken-Nordstammes hat über weite Strecken Mittelgebirgscharakter; nur die Massive der Petzen (2126 m ü. NN) und des Obir (2139 m ü. NN) ragen mit schroffen Wänden etwa 500 m über bewaldeten Hängen auf. Mehrere Durchbruchstäler vermitteln den Zugang vom nördlich vorgelagerten Klagenfurter Becken zur Längsfurche der Periadriatischen Naht und zu den Pässen über die südlich anschließende, geschlossene Hochgebirgskette der Südkarawanken.

1.3. Geologischer und tektonischer Überblick

Der Karawanken-Nordstamm ist als Teil des Drauzuges tektonisch den höheren Einheiten des Oberostalpins zugehörig (TOLLMANN, 1985). Der ehemalige Ablagerungsraum der von TOLLMANN (1987) als Licium bezeichneten Einheit wird aufgrund von Faziesvergleichen in enger Nachbarschaft zum westlichen Teil der Nördlichen Kalkalpen vermutet (BECHSTÄDT, 1978; TOLLMANN, 1987; BECHSTÄDT et al., 1988).

Der Karawanken-Nordstamm ist im Norden auf das Tertiär des Klagenfurter Beckens und auf paläozoische Metamorphite der Gurktal-Decke, ebenfalls Oberostalpin (TOLLMANN, 1985), überschoben. Nach Süden schließt sich die Bewegungszone des Periadriatischen Lineamentes an (Abb. 2). Die hier aufgeschlossenen paläozoischen Metamorphite werden von MIOC et al. (1981) teilweise als Sockel der Karawanken-Trias angesprochen. In der Nahtzone und deren näherer Umgebung sind vielfach tertiäre Magmatite aufgedrungen. Im Westen wird der Karawanken-Nordstamm von der Barental-Störung nach Norden

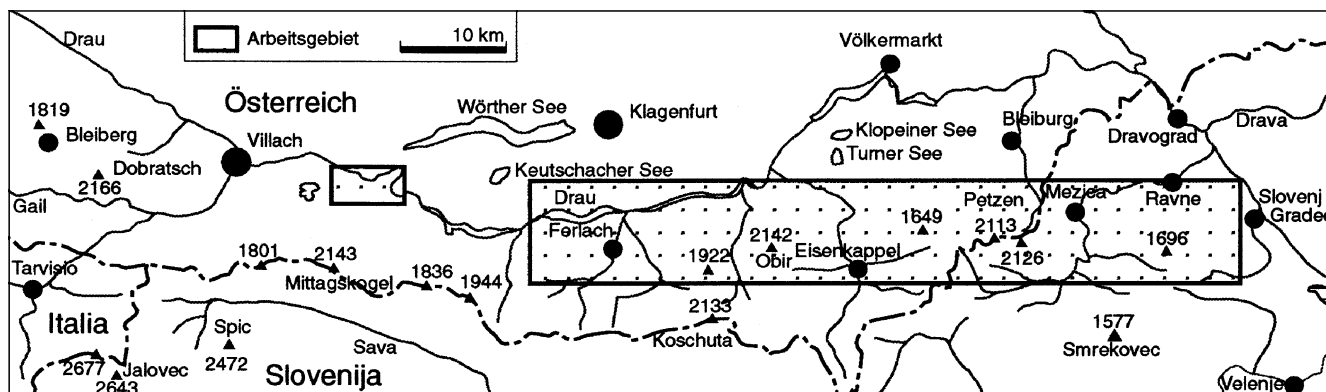


Abb. 1.
Lage des Arbeitsgebietes.

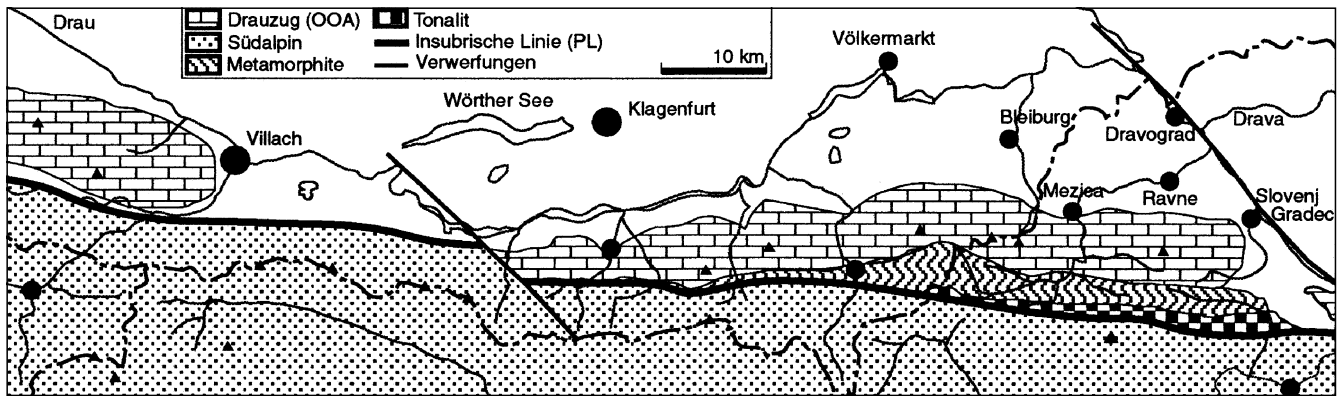


Abb. 2.
Tektonische Umgrenzung des Drauzuges und der Einheiten südlich der Karawanken.

versetzt; im Osten wird er von der Lavanttal-Störung abgeschnitten. Die sedimentäre Schichtfolge kann, vom Liegenden ins Hangende, wie folgt zusammengefaßt werden (CERNY, 1977; BAUER et al., 1983; SCHRÖDER, 1988):

- ca. 200 m Permoskythsandstein: Rote bis violette Sandsteine mit einzelnen tonigen, brekziösen oder konglomeratischen Lagen.
- 20–30 m Werfener Formation (Skyth): Gelbliche Sandsteine und Mergel sowie graue zellige Kalke.
- 200–480 m „Alpiner Muschelkalk“ (Anis–Unter-Ladin): Über einer „Flaser-Wurstelkalkfolge und Bankkalken“ folgt der sog. Zwischendolomit (Illyr nach BECHSTÄDT, 1978) und hangend wiederum plattige Kalke und Mergel (Illyr nach TELLER, 1896 und STRUCL, 1974).
- ca. 1200 m Wetterstein-Formation (Ladin–Unter-Karn): Helle, dickbankige Dolomite und Kalke der Lagunenfazies, massige Dolomite und Kalke der Riffazies und Riffschuttfazies.
- 250–350 m Raibler Gruppe (Ober-Karn): Zyklische inter- bis subtidale Kalke, untergliedert durch drei ca. 20 m mächtige klastische Horizonte.
- ca. 700 m Hauptdolomit-Formation (Nor): Laminierter bis brekziöser, bituminöser Dolomit, dann braune Dolomite supratidaler Fazies gefolgt von hellen Dolomiten und dunklen mikritischen Kalken (Plattenkalk), im höheren Anteil der Formation nach Osten zunehmend dickbankige, helle Kalke (Dachsteinkalk nach REBEK, 1967).
- 120–200 m Kössener Schichten (Rhät): Plattige, dunkle Kalke und Mergel mit gelegentlichen klastischen Schüttungen und Schillagen.
- ca. 40 m Rhätoliaskalk: An der Basis olivgraue, plattige Kalke, am Top massige helle Ooid-Peloid-Foraminiferenkalke.
- ca. 18 m Hierlatzkalke (Lias): rötliche Crinoidenschuttkalke, nach Osten auch intraformationelle Brekzien.
- ca. 18 m Adneter Kalk und Klausalk (Lias–Dogger): Rote, ammonitenreiche Knollenkalke.
- ca. 9 m Ruhpolder Schichten (Malm): Rote Kalke, teilweise mit Hornsteinknauern sowie rote Mergel.
- ca. 14 m Ammergau-Schichten (Malm): Helle, teilweise kieselige Knollenkalke.
- 200 m Schrambach-Schichten (Neokom): Graue Peloidkalke und grünliche Kalkmergel.
- ca. 70 m Mittel-Kreide-Flysch (Cenoman; KUHLEMANN et al., 1993): Äquivalent zu Lavanter Flysch (Alb): Klastisch-karbonatische Brekzien und Sandsteine.
- ca. 200 m Gosau-Rudistenkalk (Ober-Kreide–Tertiär): Bräunlicher fossilreicher Bankkalk.

- ca. 50 m Nummulitenkalk (Eozän): Hellbrauner fossilreicher Bankkalk.
- 600 bis 1000 m Rosenbacher Schichten, Bärental-Konglomerat, Penkener Kohlschichten, Sattnitz-Konglomerat (Neogen): Quarzitschotter, Braunkohle-Ton-Wechsellagerung, Karbonat-Kristallin-Mischschotter, Karbonatschotter.

Die Gesamtmächtigkeit der Schichten von der Trias bis zum Neogen beträgt etwa 4 km.

Über die lokale Faziesausprägung der einzelnen Gesteine in den Karawanken findet man nähere Angaben bei TELLER (1888; 1896), STINI (1938), KAHLER (1953), HOLLER (1960), STRUCL (1965, 1974), BAUER (1970, 1984), REBEK

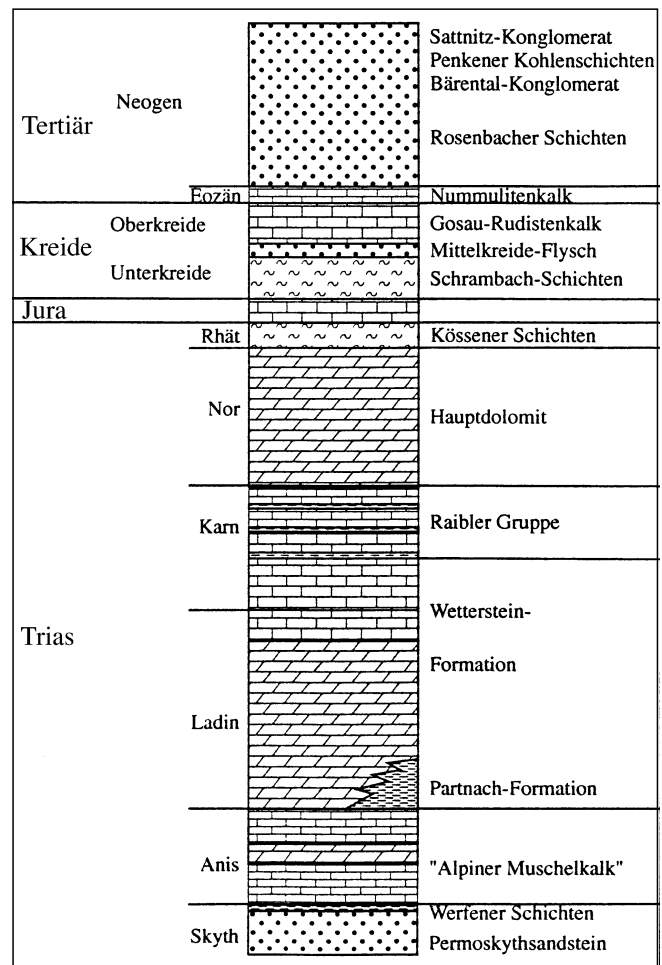


Abb. 3.
Schichtprofil der Karawanken.

62

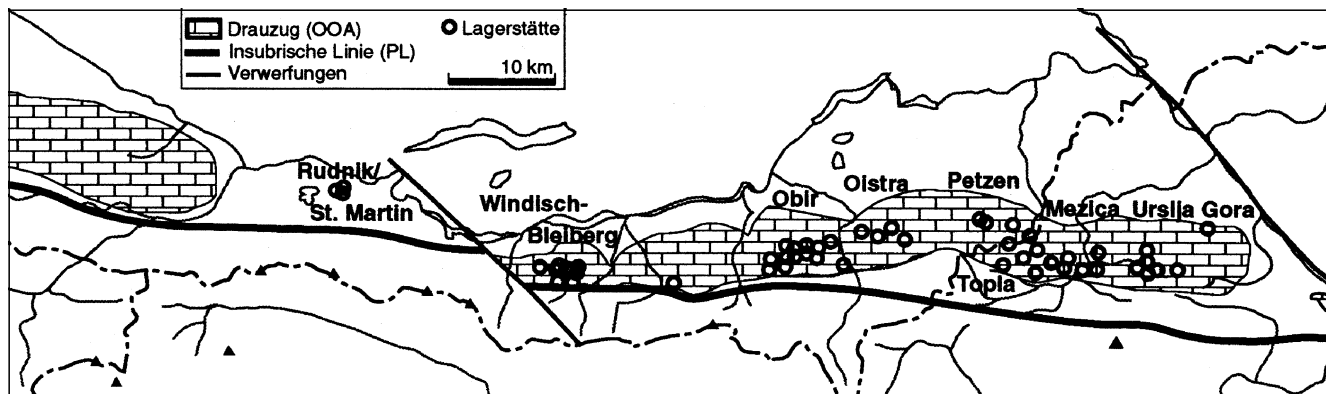


Abb. 5.
Lage der Lagerstätten in den Karawanken.

Hauptdolomit sind nördlich des Ursija Gora (Kotlje) beschrieben worden (ZORC 1955). Trotz bestätigender Kartierbefunde von REBEK (1967) bleiben bezüglich der stratigraphischen Zuordnung Zweifel bestehen (mündl. Mitt. I. STRUCL).

Weitere Vererzungsspuren werden in von BAUER (1970) als norisch eingestuften Dolomiten nördlich der Oistra und nordöstlich des Hochobir angetroffen. Vererzungen in braunen Subtidalkalken der Dritten Raibler Karbonatserie kommen südlich des Ursija Gora vor (STRUCL, 1971). Brauner Dolomit der Ersten Raibler Karbonatserie ist im westlichen Bereich von Windisch Bleiberg vererzt (KOSTELKA 1960). Meist finden sich schichtgebundene Erzkörper jedoch, soweit bekannt (KOSTELKA, 1960; CERNY, 1989), im

höchsten Teil der Wetterstein-Formation. Bei vielen in Abbau befindlichen, stratiformen Erzkörpern in Mezica ist aufgrund der intensiven Tektonik nicht klar, welchem Horizont sie zuzuordnen sind (mündl. Mitt. M. PUNGARTNIK, 1991).

Auch das Erzmaterial aus den zahlreichen kleineren Halden kann keinem bestimmten Leithorizont zugeordnet werden.

Die stratiforme Vererzung von Topla ist im oberanisischen Zwischendolomit eingebettet (STRUCL, 1974).

Die teilweise konkordante Vererzung von Rudnik/St. Martin befindet sich in stark zerscherten dunkel- bis hellgrauen Dolomiten des Ober-Anis/Unter-Ladin (SORDIAN, 1961).

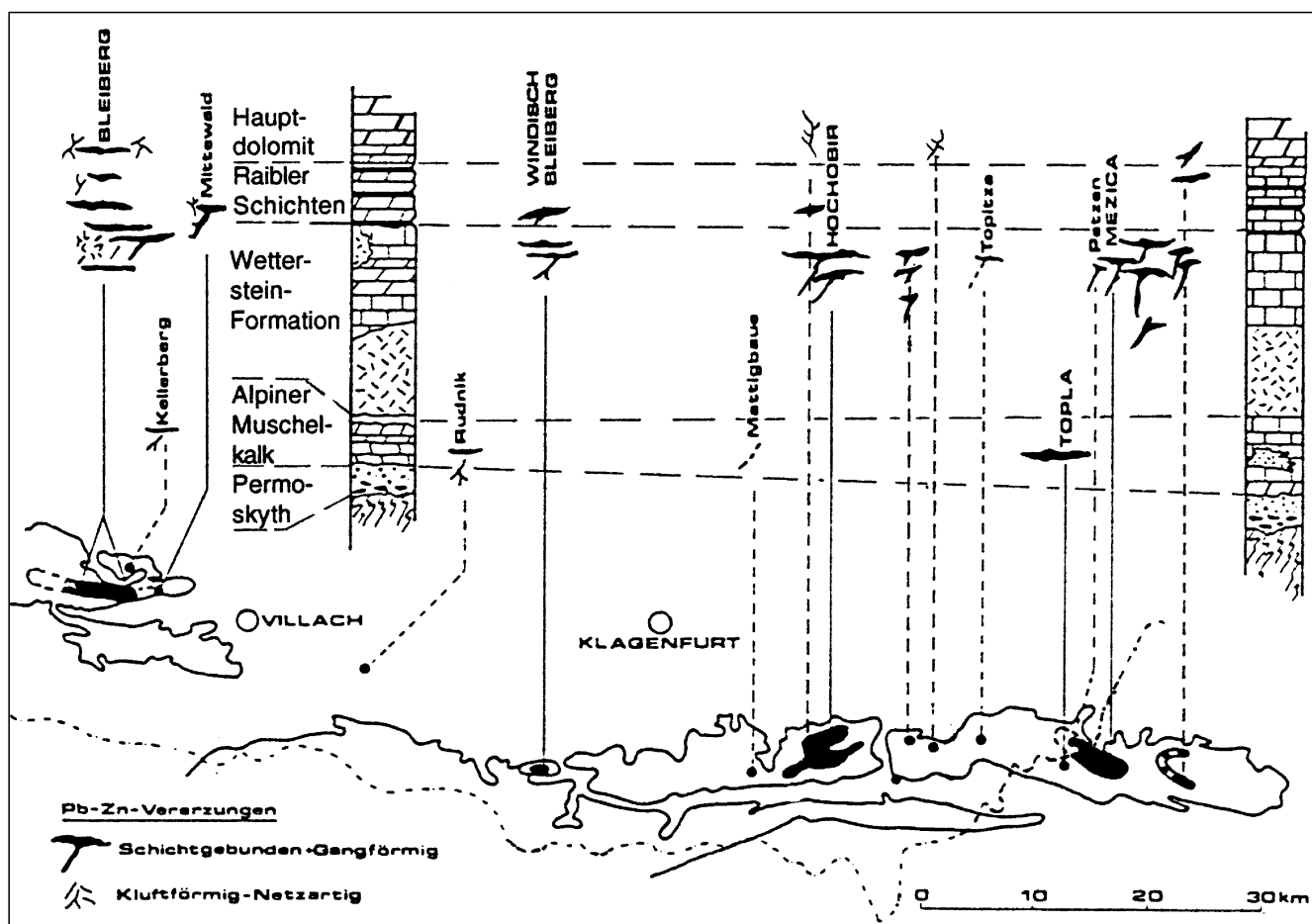


Abb. 6.
Stratigraphische Position der Erzkörper im Drauzug (mod. nach CERNY, 1989).

2. Material und Methoden

2.1. Erz- und Zementproben

80 von 150 aufgesuchten Bergbauhalden waren erzhal-
tig. 20 in alten Bergbauunterlagen ausgewiesene Oberflä-
chenschurfe oder Halden waren nicht mehr aufzufinden.
Leider konnten viele alte Abbaubereiche in Mezica wegen
Einsturzgefahr nicht mehr beprobt werden; einige aus
Sammlungen zur Verfügung gestellte Handstücke wurden
exemplarisch untersucht.

Da eine Einordnung der Erzparagenese innerhalb der
Karbonatzementation erreicht werden soll, sind Gefüge-
bereiche gewählt worden, die möglichst verschiedene Mi-
nerale und Karbonatzemente enthalten. Dieser Idealzu-
stand ist selten realisiert, so daß erst die Kombination
mehrerer Schliffe alle Erzphasen, spezielle Erzgefüge, un-
terschiedlich gefärbte Zinkblenden und dolomitische
oder kalzitische Zemente sowie verschiedene Trägerge-
steine eines Vorkommens erfaßt.

Zum Vergleich der epigenetischen Zemente wurden Teil-
e des Triasprofils bei Mezica beprobt. Erfaßt wurde der
größte Teil der anisichen Abfolge (Fajmutova grapa nord-
westlich der Mine Topla; westlicher Teil des „Alten Erz-
körpers“ der Mine Topla), ein Standardprofil der oberen
Wetterstein-Formation im Minenbereich Srednja cona
(STRUCL, 1984), ein Standardprofil der Raibler Gruppe (He-
lena-Tal westlich Crna; Revier Navrsnik, siehe PUNGARTNIK
et al., 1982) und die laminierten Dolomite des unteren Nor
(Südende Helena-Tal).

Tektonisch begrenzte Profilabschnitte sind für die Ze-
mentdatierung von Bedeutung:

- Oberer Hauptdolomit (Nor; Vellachtal nördlich Eisen-
kappel).
- Kössener Schichten (Unter-Rhät; Vellachtal südlich
Miklaushof).
- Schuppenartige Einzelvorkommen von Rhät bis Unter-
Kreide zwischen Obir und Slovenj Gradec (Trobewände
nordwestlich des Kleinobir [SCHRÖDER, 1988]; Wilden-
steiner Wasserfall; Unterort am Rechberg; Jegartkogel
bis Jagdhaus Lipnik; Gornja östlich der Petzen; Crni Vrh
und Sele nördlich des Urslja Gora).
- Mittel-Kreide (Homelitschach nördlich der Oistra;
Gornja).
- Ober-Kreide (Stari trg westlich Slovenj Gradec).
- Paläogen (Ivartnik, Kotnik und Sv. Rok nördlich Urslja
Gora; Stari trg westlich Slovenj Gradec).

Zusätzlich wurden einige Vorkommen von miozänen
Konglomeraten, die in direktem Kontakt zur Karawanken-
Überschiebung stehen, bearbeitet (Nordhang und Gipfel-
bereich der Oistra; Kehre 630 m ü. NN am Globasnitz-
bach; Gornja; Sv. Rok).

Im Gelände wurden ca. 500 Erzproben zur Ermittlung
der paragenetischen Abfolge und 200 Karbonatzement-
proben aus Profilabschnitten zur Zementdatierung ent-
nommen. Alles Material wurde im Labor zur Auswahl von
Gefügebereichen mit möglichst vielfältiger Paragenese
geschnitten. Weniger vielfältige Anschnitte von Gefügen
wurden in Reserve gehalten; Anschnitte mit vielfältigen
Gefügen wurden zu Dünnschliffen weiterverarbeitet.

Für die Untersuchungen standen 340 Dünnschliffe von
vererztem Gestein und 120 Dünnschliffe zur Untersu-
chung der Profile im Format 5 × 5 cm zur Verfügung.

2.2. Methoden

Als Kartengrundlage für die Geländearbeit standen
zur Verfügung:

- Kompass-Wanderkarte Nr. 65.
- Meßtischblätter der Österreichischen Bundesanstalt
für Eich- und Vermessungswesen im Maßstab
1 : 50.000.
- Geologische Karten der Österreichischen Geologi-
schen Bundesanstalt Wien, Ostteil der Karawanken
Blatt 1 und 2 im Maßstab 1 : 25.000.
- Geologische Karten der Republik Jugoslawien Blatt L
3354 und L 3355 im Maßstab 1 : 100.000.
- Diverse alte Bergbaukarten der Bleiberg Berg-
werks-Union, in verschiedenen Maßstäben.
- Zahlreiche Grubenkarten des Minenbetriebs „Rudnik
svinca in cinka Mezica“ im Maßstab 1 : 500.

Zur Auswertung der Proben wurden zunächst konven-
tionelle Methoden der Karbonatpetrographie angewen-
det. Dünnschliffe mit Verwachsungen opaker Erzminerale
wurden poliert und im Auflicht mikroskopiert. Dünnschlif-
fe mit sehr feinen Strukturen wie z. B. Kristallzonierungen
wurden zur Erzielung maximaler Auflösung und optischer
Schärfe ebenfalls poliert.

Die Fluoreszenzuntersuchungen zur Unterscheidung
verschiedener Zinkblendegenerationen erfolgten unter
UV-Anregung (Anregungsfilter BP 340–380; Sperrfilter LP
430) und Blau-Anregung (Anregungsfilter PBP 420–490;
Sperrfilter LP 520) durch eine 50 W Hg-Höchstdrucklam-
pe mit einem Mikroskop Laborlux S der Fa. Leitz (Okular
12,5×; Objektiv 10×). Kathodolumineszenz-Untersu-
chungen (CL) wurden mit der Kalt-Kathoden-Anlage 8200
Mk II der Fa. Technosyn bei einer Spannung von 16 kV und
einer Strahlstromstärke von 540–560 µA unter Heliumat-
mosphäre mit einem Mikroskop des Typs JenaVal der Fa.
Carl Zeiss Jena vorgenommen (Okular 10×; Objektive 4×,
8×, 16×). Die Methode ermöglicht durch charakteristi-
sche Lumineszenzfarben die Unterscheidung von Karbo-
natzementen, Zinkblenden und Erzen der Oxidationszone.
Je nach Lichtintensität wurden Filme von 24–31 DIN (Ag-
fachrome RS-Tageslichtfilm) verwendet.

Einige Erzminerale der Oxidationszone und einer Verer-
zung in oberliassischen Adneter Schichten (Smithsonit,
Hemimorphit, Wulfenit, Goethit, Pyrolusit) wurden mit
einem Röntgendiffraktometer (XRD) des Typs D 500 MP
der Fa. Siemens mit Cu K- α -Strahlung bei 30 mA und 40
KV mit einer Schrittabtastung von 1°/min am Geologisch-
Paläontologischen Institut der Universität Heidelberg
(GPI) identifiziert. Die Auswertung erfolgte mit dem Pro-
gramm Diffrac-AT V3.0. Eine Smithsonitprobe wurde am
Max-Planck-Institut für Kernphysik (MPI) in Heidelberg
mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analy-
segerät (RFA) des Typs TRACTOR TX 500 bei 0,03 mA und
35 KV analysiert.

Das Material zur Untersuchung von Sauerstoff- und
Kohlenstoffisotopen von epigenetischen Zementen sowie
der Schwefelisotope der Sulfide und Sulfate wurde mit
einem Mikrobohrer des Typs K9 der Fa. KaVo EWL ge-
wonnen. Die Messung von 75 Karbonatproben und 50
Sulfat- und Sulfidproben erfolgte am Institut Josef Stefan
in Ljubljana. Aus 10 mg Karbonatprobe wurde mit 2 ml
H₃PO₄ (100 %) bei 55°C (Wasserbad, Fraktionierungsef-
fekte auf 25°C korrigiert) über 2 h unter Vakuum CO₂ extra-

hiert. Die Messung erfolgte an einem Varian MAT 250 Massenspektrometer des Typs Nier mit Kompensationsmethode, Doppelkollektor und Synchronaufzeichnung des Ionenflusses.

Sulfidproben wurden im Vakuum mit V_2O_5 bei 850°C erhitzt und der Überschuß an SO_3 am heißen Kupferdraht zu SO_2 reduziert. Sulfatproben wurden im Vakuum mit V_2O_5 und SiO_2 bei 1000°C erhitzt und der Überschuß an SO_3 ebenfalls am heißen Kupferdraht reduziert. Die Messung erfolgte an einem MS 4/7 Massenspektrometer des Typs Nier mit Kompensationsmethode, Doppelkollektor und unter Bezug auf den Canyon Diablo Troilit-Standard. Durch Dreifachmessung wurde eine relative Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ erreicht.

Zur Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse in Karbonaten, Zinkblenden und Fluoriten wurden 16 Präparate am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Bochum und 3 Präparate am GPI Heidelberg angefertigt. Für die Analysen stand ein Heiz-Kühl-Tisch (LINKAM THM 600) mit einer Steuerung des Typs TMS 91 der Fa. Stanton Redcraft, kombiniert mit einem Mikroskop des Typs BH 1 der Fa. Olympus, zur Verfügung (Okular 20x; Objektive 10x, 25x, 40x).

Die Messung der Homogenisierungstemperatur und der Schmelztemperatur fester und fluider Phasen ermöglicht, nach Berücksichtigung einer Druckkorrektur für die Mächtigkeit der überlagernden Schichten, im Prinzip die Bestimmung der ungefähren Bildungstemperatur der Minerale sowie der Salinität der Lösungen äquivalent zu NaCl.

Die geochemische Zusammensetzung der Zinkblenden wurde mit mehreren Methoden analysiert:

Zur Messung mit dem „Induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer“ (ICP-MS) wurden Zinkblendekörner über 2 Wochen durch konzentrierte Monochlorsigsäure aus dem Gesamtgestein herausgelöst. Die separierten Zinkblendekörner wurden mit aqua dest. gewaschen und getrocknet. Die Zinkblende wurde unter dem Binokular nach Farbkriterien und unter dem Fluoreszenz-Mikroskop nach entsprechenden, der CL vergleichbaren,

Typen mit einer an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Kapillare mehrfach ausgelesen. Die Körner wurden im Achatmörser gemahlen. Die Messung der Zinkblende-proben wurde von der Fa. Acme Analytical Laboratories Ltd. in Vancouver/Canada ausgeführt. Der Aufschluß der gemahlenen Zinkblende erfolgte bei 95°C über 1 h in konzentriertem Königswasser ($3-1-2\text{ HCl} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$). Der Vorteil dieser Methode liegt in der relativ geringen Mindestprobenmenge von 10 mg, der Multielementmessung (35 Elemente, davon 6 leichtflüchtige Elemente) und der relativ niedrigen Nachweisgrenze.

Eine Erzprobe aus Moreing/Mezica von ca. 5 mm Durchmesser wurde am MPI für Chemie in Mainz auf einen höchstreinen Quarzglassträger der Fa. Heraeus aufgebracht und auf eine Mächtigkeit von $10\text{ }\mu\text{m}$ poliert. Ein zonierter, aus drei CL-Typen aufgebauter Zinkblendekristall wurde mit Hilfe des Fluoreszenz-Mikroskops für die weiteren Messungen ausgewählt und dokumentiert.

Vorbereitende Punktanalysen der chemischen Zusammensetzung dieses Zinkblendepreparats wurden mit einem Raster-Elektronenmikroskop am MPI Heidelberg durchgeführt. Mit einer Mikrosonde des Typs ARL-SEMQ wurde unter Verwendung hauseigener Standards die Spurenelementverteilung eines Profils vom Kristallkern zum Rand bestimmt. Anschließend wurde dasselbe Profil mit einer „Protonenmikrosonde“ (Protonen-induzierte Röntgenemission: „PIXE“) mit energiedispersivem Si(Li)-Detektor analysiert. Der Protonenstrahl mit der Beschleunigungsenergie von 2 MeV wurde auf eine Meßfläche von $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ fokussiert und gerastert (nach TRAXEL, 1990). Die aufwendige Präparation wurde durch die hohe Eindringtiefe des Protonenstrahls ($60\text{ }\mu\text{m}$) notwendig, da sonst ein größeres Materialvolumen angeregt und der enge Zonarbau im Kristall durch die Messung nicht aufgelöst worden wäre. Die PIXE erfaßt im Vergleich zur Elektronen-Mikrosonde je nach Element mindestens zehnfach niedrigere Spurenelementgehalte. Die Auswertung erfolgte unter Normierung auf den Anteil von Zn und S (59,6 % bzw. 40,4 %) mit dem Programm GUPIX (siehe MAXWELL et al., 1988).

3. Diagenese

3.1. Einführung

Die Karbonate des Drauzuges wurden, abhängig von der Lithologie, in sehr unterschiedlichem Maße von der Diagenese beeinflusst.

Bedingt durch die hohe primäre Porosität in Sedimenten inter- bis supratidaler Fazies der obersten Wetterstein-Formation (z.B. „Bleiberger Fazies“ sensu HOLLER, 1936) wurden vielfältige Zemente der oberflächennahen Diagenese und der flachen Versenkungsdiagenese gebildet und überliefert. Die Hohlraumgefüge und Zemente in der Wetterstein-Formation des westlichen Drauzugs und der Nördlichen Kalkalpen wurden von BECHSTÄDT (1973, 1975a, 1975b), ZEEH (1990) und MAUL (1991) detailliert beschrieben. Danach sind oberflächennahe Porositätsformen wie Zwickel-, Hohlform-, Partikellösungs-, Fenster-, Schrumpf- und Mikrokars-Poren ebenso bedeutend wie spätdiagenetische Porositätsformen wie Kluft-, Interkristallin- und Brekzienporosität sowie lokal Kavernen.

HENRICH (1984) und HENRICH & ZANKL (1986) unterscheiden mehrere Dolomitisierungsphasen in der Wetterstein-

Formation der Nördlichen Kalkalpen, die auch in den Karawanken wirksam wurden. Die spätere diagenetische Entwicklung während der tiefen Versenkungsdiagenese betraf die Entstehung und folgende Zementation mehrerer Kluftgenerationen. Fünf Zementgenerationen konnten von ZEEH (1990) in der Wetterstein-Formation des westlichen Drauzugs anhand von Kathodolumineszenz und Geochemie charakterisiert und parallelisiert werden. Die Eigenschaften der Zemente sind in vererzten sowie unvererzten Bereichen stets gleichartig. Die Zemente wurden nach auffälligen optischen Kennzeichen mit Namen belegt (KUHLEMANN et al., 1992; ZEEH & BECHSTÄDT, 1993).

3.2. Zementstratigraphische Ergebnisse

Die Befunde ZEEHS (1990) zur frühen Diagenese der Wetterstein-Formation des westlichen Drauzugs und zur Abfolge epigenetischer Kluftzemente können ohne Einschränkungen auf die Karawanken übertragen werden (Abb. 7).







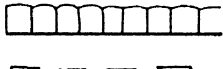







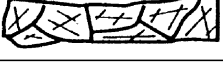
KARBONATZEMENTE		
oberflächennah		radial-fibröser Kalzit
		Meniskus-Zement
		"festooned cellular cement"
		"mammillary crust"
flache Versenkung		botryoidaler Aragonit
		radiaxial-fibröser Kalzit
		skalenödrischer Kalzit
		"replacement dolomite"
tiefe Versenkung		klarer Satteldolomit
		zonierter Blockkalzit
		wolkiger Satteldolomit
		korrosiver Blockkalzit
		einheitlicher Blockkalzit
Hebung		Smithsonit
		meteorischer Blockkalzit

Abb. 7.
Zementation der Wetterstein-Formation des Drauzuges.
Nach ZEEH & BECHSTADT (1993).

Die durch zyklisches Trockenfallen erzeugte Porosität des Karbonatsediments wurde durch vielfältige Zemente des meteorisch-vadosen und marin-vadosen sowie des marin-phreatischen Milieus (ZEEH, 1990) teilweise verschlossen. Häufig sind „mammillary crusts“, „festooned cellular cement“ (ASSERETO & KENDALL, 1977), sinterartige Zemente, radial-fibröse Zemente und Meniskus-Zemente sowie frühdiagenetische Dolomite zu beobachten. Fast immer ist im Rahmen der flachen Versenkungsdiagenese gebildeter radiaxial-fibröser Kalzit vorhanden, dem manchmal Hundezahn-Zement aufsitzt. Alle genannten Zemente zeigen keine oder eine fleckig-dunkle CL, soweit sie nicht von epigenetischen Zementen überprägt worden sind. Hundezahn-Zement weist gelegentlich einen dünnen gelblichen CL-Außensaum auf.

Feine Klüfte, die infolge von Setzungen entstanden, sind typischerweise durch dunkel lumineszierende, formationsinterne, körnige Zemente verschlossen. Sinterartige Klüftfüllungen wurden ebenfalls beobachtet. Die unscharfe Grenze zwischen dem Sediment und den Klüftfüllenden, rundlichen Karbonatkristallen wurde vermutlich durch das Aufwachsen der Kristalle auf nicht vollständig verfestigtem Sediment hervorgerufen. Diese unscharfen Klüftgrenzen unterscheiden sich deutlich von der Begrenzung später gebildeter Klüfte. Diese Setzungsklüfte finden sich in subtidalen mikritischen Kalken.

Zum Abschluß der flachen Versenkungsdiagenese in der oberen Wetterstein-Formation ist in Kalken gelegentlich eine Kornvergrößerung, in Dolomiten meist die Bildung von „replacement dolomite“ (sensu HENRICH & ZANKL, 1986) zu beobachten. Dieser Zement besteht aus einem bräunlichen, einschlußreichen, rundlichen Kern und einem klaren Außensaum mit rhombischem Querschnitt. Er zeigt in Dolomikiten häufig hellrote, in Kalken auch intensiv gelbe CL und überprägt sedimentäre oder biogene Gefüge. Die Umkristallisation betrifft fast nur Sedimentkomponenten und Mikrit; in offenem Porenraum frei wachsende Dolomitekristalle dieser Zementationsphase sind klein und können nur sehr selten beobachtet werden. Eine Bindung des Vorkommens von „replacement dolomite“ an supratidale Sedimente oder an Emersionshorizonte ist nicht erkennbar, da auch Mikrite subtidaler Fazies Kristalle dieses Dolomittyps enthalten.

Im Riffbereich der Wetterstein-Formation im Revier Graben/Mezica wurden dolomitisierte Korallenbruchstücke gefunden, deren feine Internstruktur nicht durch die Dolomitisierung zerstört worden ist. Dieser Dolomittyp weist eine glasig-wolkige Struktur ohne erkennbare Korngrenzen auf und enthält später gebildete, schlierige Anreicherungen von Dolomit-Romboedern, die mit ca. 5–20 µm Größe deutlich kleiner sind als typischer „replacement dolomite“.

Die frühdiagenetische Zementation ist in den anderen Schichtgliedern der mesozoischen Abfolge sehr unterschiedlich ausgeprägt. Die Zementation der inter- bis supratidalen Karbonate der ersten Raibler Karbonatfolge im Raum Mezica gleicht der der oberen Wetterstein-Formation vollständig. Aufgrund der faziellen Ähnlichkeit wird diese Schichtfolge von PUNGARTNIK et al. (1982) als Pseudowettersteinkalk bezeichnet. Die anderen Schichtglieder weisen eine weniger vielfältige und mengenmäßig geringere oberflächennahe Zementation auf. Innerhalb der Hauptdolomit-Abfolge wurden frühe Zemente weitgehend durch die Dolomitisierung zerstört. Primär unverfüllte Gehäuse von Gastropoden und Brachiopoden sowie Schirmgefüge sind in fossilreichen Kössener Schichten zum Teil von radiaxial-fibrösem Kalzit verfüllt. Dieser Zement kommt auch vielfach in den liassischen Rotkalken vor, die von intensiven Lösungsvorgängen betroffen waren. Rhätoliassische Oolith- und Peloid-Grainstones weisen verbreitet Meniskuszemente, Säume von radial-fibrösem Kalzit und kleinkörnige, unregelmäßig begrenzte Kalzite auf.

3.2.1. Gefüge und Kathodolumineszenz von Zementen der tiefen Versenkungsdiagenese

Nach RICHTER & ZINKERNAGEL (1981) wirkt Mn^{2+} in Karbonaten allgemein lumineszenzaktivierend, Fe^{2+} dagegen dämpfend.

Eine detaillierte Bearbeitung der Zemente der tiefen Versenkungsdiagenese des westlichen Drauzuges erfolgte durch ZEEH (1990).

Trotz der Parallelisierbarkeit mit dem westlichen Drauzug können innerhalb der Karawanken gewisse Veränderungen der Zementcharakteristik beobachtet werden. Die Zemente werden im folgenden beschrieben und verglichen:

□ „Klarer Satteldolomit“

Die CL dieses Zementes variiert zwischen rot, dunkelrot und braun. Orange CL wie im westlichen Drauzug (ZEEH, 1990) kommt nicht vor. Dünne (ca. 20–50 µm)

Zonierungen sind häufig zu beobachten, sind aber weniger deutlich als im westlichen Drauzug ausgeprägt. Gebogene Kristallflächen sind, verbunden mit undulöser Auslöschung, gleichfalls schwächer entwickelt. Durch die Bildung der nachfolgenden kalzitischen Blockzemente wurde häufig der innere Bereich der Dolomitkristalle partiell kalzifiziert, was zu hellroter CL führt. Der Kristalldurchmesser beträgt etwa 0,1–1 mm.

□ **„Zonierter Blockkalzit“**

Überwiegend hellorange bis gelbe CL mit bräunlichen, breiten Zonierungen (ca. 0,1–0,2 mm), die nur in größeren Kristallen (>1 mm) entwickelt sind. Engere und mehrfache Zonierungen (ca. 20–100 µm) sind seltener. Es wurden Kristalldurchmesser bis 15 mm beobachtet, wobei jedoch 0,1–2 mm, entsprechend den Beobachtungen von ZEEH (1990), typisch sind.

□ **„Wolkiger Satteldolomit“**

Die CL variiert zwischen hellrot und dunkelrot. Nur sehr selten sind schwache Zonierungen zu beobachten. Gebogene Kristallflächen, verbunden mit undulöser Auslöschung, sind deutlich ausgeprägt. Auch poikilotopische Gefüge mit Einschlüssen von „klarem Satteldolomit“ sind häufig vorhanden. Partielle Kalzifizierungen sind, anders als beim „klaren Satteldolomit“, meist in Form regelloser Flecken verteilt oder folgen Spaltrissen. Die Kristalldurchmesser betragen etwa 1–5 mm.

□ **„Korrosiver Blockkalzit“**

Die meist einheitlich dunkelbraune, sehr selten auch ockergelb-braune CL ist stets dunkler als die des „zonierten Blockkalzits“. Feinste Zonierungen von gelboranger CL, wie von ZEEH (1990) für den westlichen Drauzug beschrieben, wurden nur in wenigen Fällen bei Einzelkristallen beobachtet, die größere Hohlräume verfüllen. Kalzifizierung und Korrosion von Satteldolomiten und dolomitischen Sediment sind oft zu beobachten. Poikilotopische Gefüge kommen nur selten vor. Große Kristalle sind meist trübe und zeigen Spaltrisse, die bevorzugt parallel zu Zwillingslamellen verlaufen. Die Kristalldurchmesser betragen 0,5–10 mm.

□ **„Einheitlicher Blockkalzit“**

Die CL variiert zwischen hellbrauner und oranger, meist jedoch dunkeloraner Färbung und erscheint, besonders in Klüften, stets dunkler als „zonierter Blockkalzit“ und heller als „korrosiver Blockkalzit“. Gelegentlich überprägt die CL-Färbung des „einheitlichen Blockkalzits“ das gesamte Gestein. Manchmal übernimmt der „einheitliche Blockkalzit“ die Kristallform älterer Zemente, indem er sie homoaxial ersetzt. Man erkennt dies an Geisterstrukturen und an Zwillingslamellen benachbarter Zemente, die in den neugebildeten Kristall hineinreichen. Sehr große Kristalle können etwas trübe ausgebildet sein, doch sind die Kristalle in dünneren Klüften typischerweise wasserklar und mit wenigen, sich kreuzenden Spaltrissen ohne erkennbare Zwillinge ausgebildet. Die Kristalldurchmesser betragen etwa 0,5–15 mm.

Eine weitere karbonatische Zementation, in Form von Smithsonit (ZnCO_3), erfolgte in den Erzkörpern und deren näherer Umgebung und findet sich überwiegend in dolomitischen Gestein. Im Gesteinsgefüge zeigt der Smithsonit ähnliche Eigenschaften wie Satteldolomit, indem er Klüfte und Lösungsporen verfüllt und ältere, meist dolomitische Zemente teilweise ersetzt. Im Rahmen der Zementstratigraphie ist das Mineral jedoch nur in der Umgebung von zinkhaltigen Lagerstätten einsetzbar.

Weiterhin können in neogenen und quartären Konglomeraten und Brekzien lokal klare, nicht lumineszierende Blockkalzite in Zwickelporen als jüngste Gefügeelemente beobachtet werden, die manchmal einzelne feine, orange lumineszierende Zonierungen aufweisen. Derartige Blockkalzite sind in Einzelfällen mit oxidierten Erzmineralen verwachsen und ermöglichen dann die Unterscheidung mehrerer Generationen dieser Erzminerale.

3.2.2. Stratigraphische Verbreitung der epigenetischen Zemente

Grundsätzlich ist zu beobachten, daß das Vorkommen der epigenetischen Zementgenerationen im Gestein stark von der Lithologie abhängig ist. In mächtigeren Schichtpaketen aus Dolomit ist oft nur Satteldolomit vorhanden, in Kalken nur Blockkalzit. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Porosität gering ist und die Klüfte schmal sind. Die größte Menge und Vielfalt von Zementmaterial der tiefen Versenkungsdiagenese ist in der obersten Wetterstein-Formation zu beobachten, die die höchste primäre

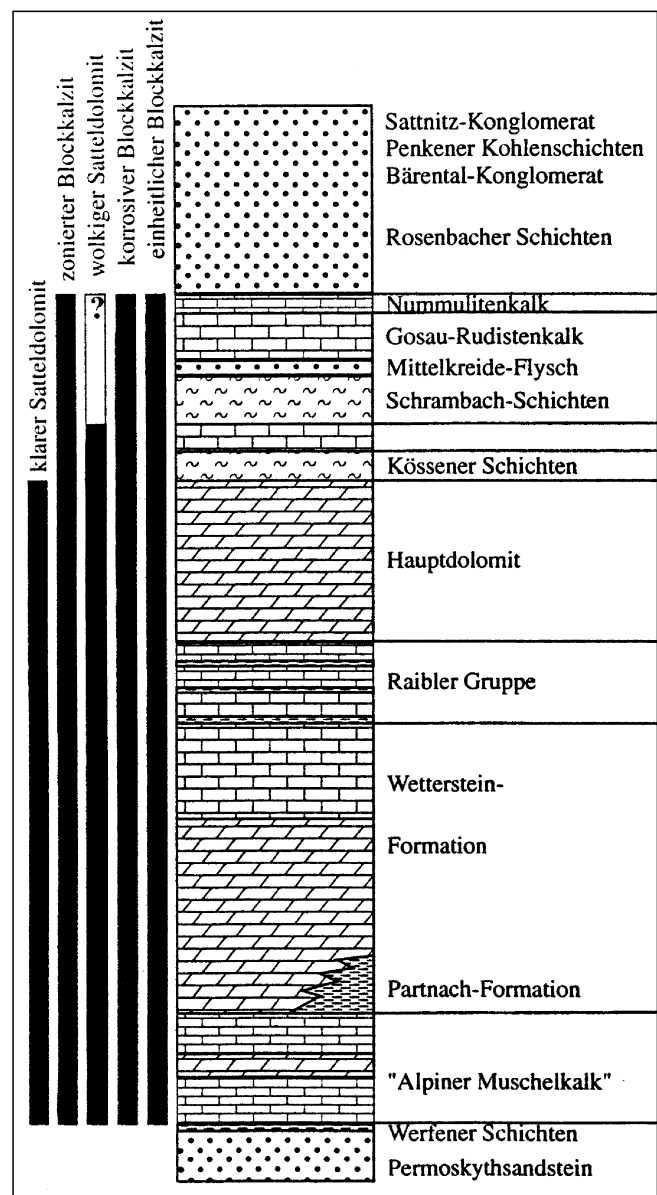


Abb. 8.
Reichweite der epigenetischen Karbonatzemente im Schichtprofil.

Porosität aufwies und in der laterale Wechsel von Dolomit und Kalk häufig vorkommen. Im Gegensatz dazu kommen z.B. in norischen Dolomiten fast nur Satteldolomite vor.

Der „klare Satteldolomit“ ist in anisichen bis karnischen Dolomiten allgegenwärtig und zementiert, mit Ausnahme weiter Klüfte (>5 mm) und einiger großer (>10 mm) Lösungs- und Zwickelporen in Brekzien, den Großteil der Porosität. Auch in Kalken der Wetterstein-Formation ist „klarer Satteldolomit“ oft vorhanden und häufig mit Erzmineralen verwachsen. Im norischen Hauptdolomit sind die Kristalle des „klaren Satteldolomites“ zunehmend kleiner entwickelt; im hangenden Plattenkalk sind bei Anwesenheit mächtiger, mit „wolkigem Satteldolomit“ verfüllter Klüfte nur noch einzelne kleine (0,05–0,1 mm) Kristalle zu finden. Eine Unterscheidung von gleichfalls vereinzelt vorhandenen, pigmentierten Dolomithomboedern ist nicht mehr durch die Größe oder die CL, sondern nur noch durch das völlig klare Kristallinnere möglich. In den Kössener Schichten ist „klarer Satteldolomit“, trotz vollständiger Erhaltung des „wolkigen Satteldolomits“, nicht mehr zu finden (Abb. 8).

Der „zonierte Blockkalzit“ ist im Schichtprofil ins Hangende bis in Konglomerate des Alb in ähnlicher Ausbildung wie in der Wetterstein-Formation entwickelt. Im Gosau-Rudistenkalk erscheint die CL des „zonierten Blockkalzits“ deutlich dunkler und unterscheidet sich kaum von der CL des „einheitlichen Blockkalzits“; in Lösungsporen ist jedoch noch die typische Zonierung vorhanden. Im Nummulitenkalk des Eozän sind am Rand von Lösungsporen noch reichlich kleine, zonierte Kristalle zu beobachten.

Der „wolkige Satteldolomit“ ist ins Hangende bis in rhätische Kössener Schichten dolomitisch und mit typischer CL entwickelt. In liassischem Crinoiden-Rotkalk sind kalzitische, vermutlich relativ viel Eisen enthaltende Rhomboeder in gelblich verwitternden Klüften zu beobachten. An Satteldolomit erinnernde Kristallumrisse wurden in

einer kalzitischen Kluft im eozänen Nummulitenkalk beobachtet.

Der „korrosive Blockkalzit“ ist ohne Veränderung seiner CL-Eigenschaften bis in den eozänen Nummulitenkalk verfolgbare.

Der „einheitliche Blockkalzit“ ist ebenfalls bis in den eozänen Nummulitenkalk verfolgbare, zeigt aber in den Rudisten- und Nummulitenkalen eine zunehmend hellere CL (orange bis hellorange). Im Nummulitenkalk ist seine CL intensiver als die des „zonierten Blockkalzits“.

Während „korrosiver Blockkalzit“ im obermiozänen Bärenthal-Konglomerat nicht mehr vorhanden ist, werden zahlreiche feine Klüfte in diesem Gestein von einem hellorange lumineszierenden Zement verschlossen. Dieser Zement ist nach der CL dem „einheitlichen Blockkalzit“ in Rudisten- und Nummulitenkalen ähnlich, zeigt jedoch eine helle fleckige oder geflammte CL und folgt in Zwickel- und Lösungsporen auf einen nicht lumineszierenden Randzement. Dagegen zeigt der „einheitliche Blockkalzit“ in Proben der mittelmiozänen bis eozänen Schichtglieder eine einheitlich hellorange CL. In einer Probe von Mittel-Kreide-Flysch, mit diskordant aufsitzendem Bärenthal-Konglomerat ist erkennbar, daß dieser fleckig oder geflammt lumineszierende Zement und der „einheitliche Blockkalzit“ nicht identisch sind, sondern im Bärenthal-Konglomerat lediglich eine gleichartige CL aufweisen. Auf diesen fleckig oder geflammt lumineszierenden Zement folgt in dieser und anderen Proben der gleichen Lokalität (Gornja) noch ein weiterer, anscheinend auf die Formation beschränkter Blockkalzit mit einheitlicher brauner CL. Es handelt sich hierbei um ein lokales Zementationsphänomen.

3.2.3. Isotopenverhältnisse

Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse wurden an erhaltigen Proben aus der obersten Wetterstein-Formation (42 Proben, 22 Lokalitäten) und aus Einzelprofi-

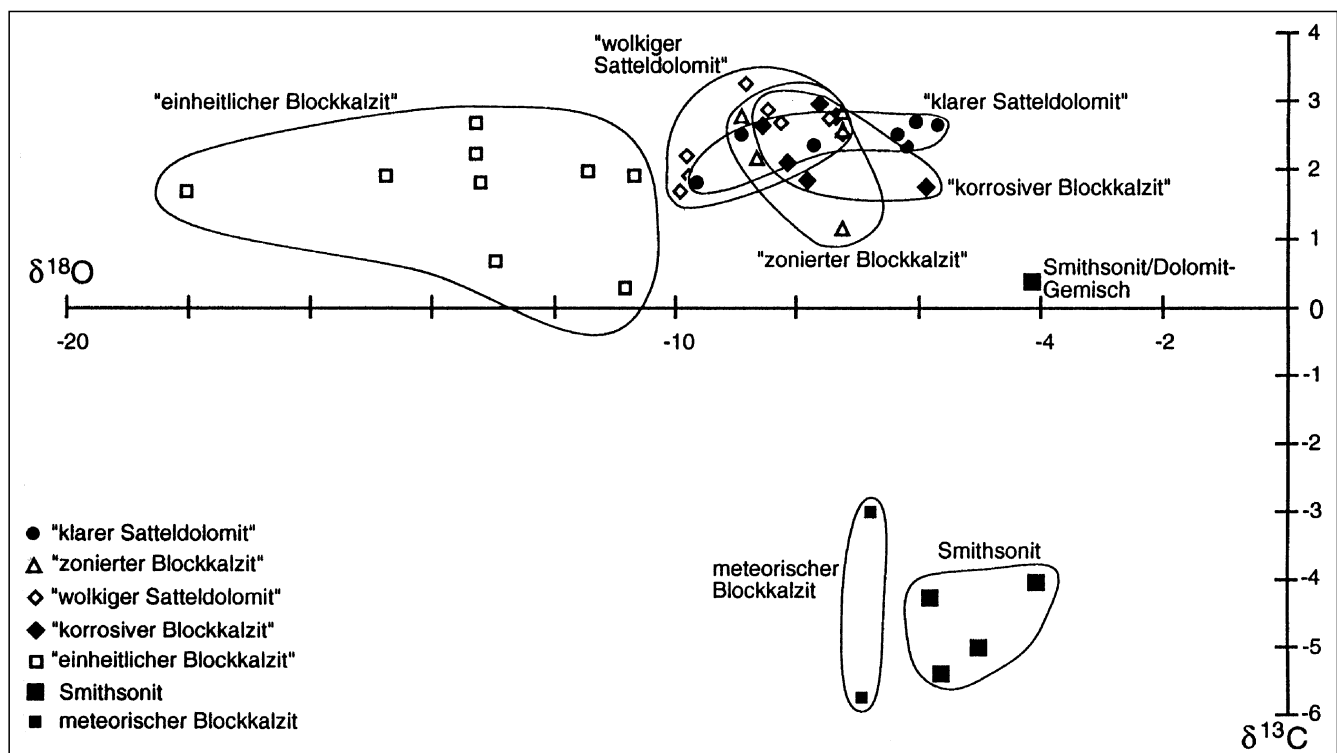


Abb. 9. Isotopenverhältnisse der Karbonatzemente aus vererzten Proben der obersten Wetterstein-Formation.

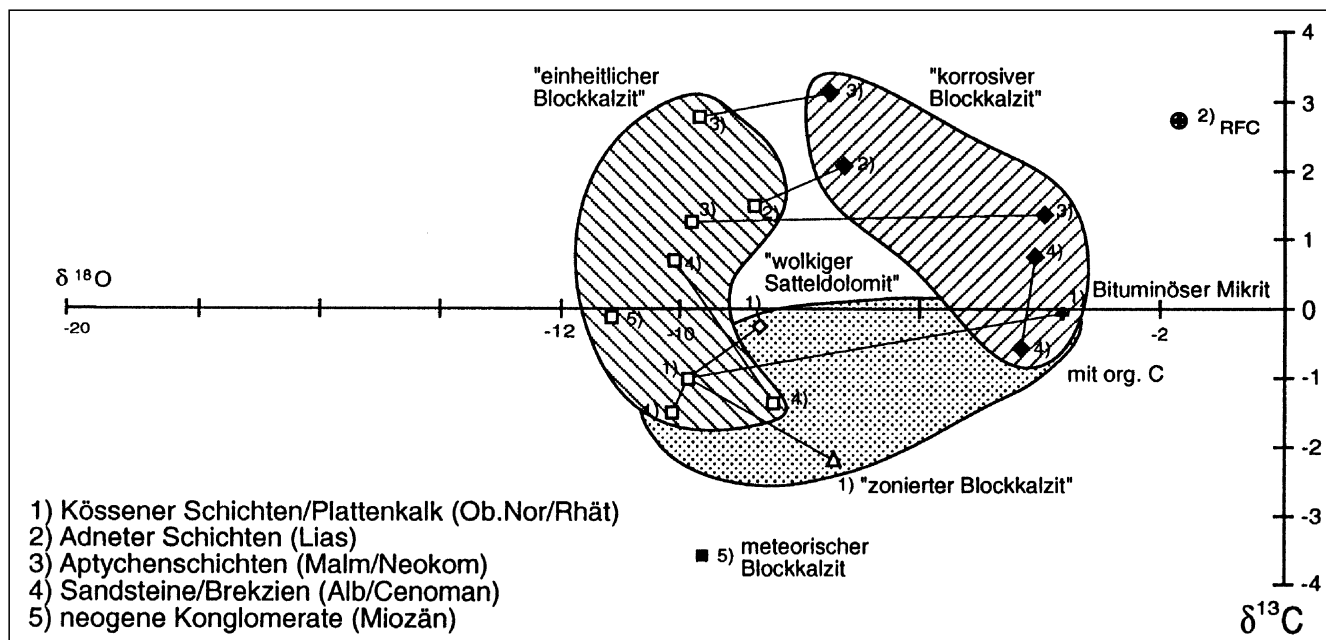


Abb. 10.

Isotopenverhältnisse der Karbonatzemente aus Profilabschnitten von Rhät bis Unter-Kreide.

Gefüllte Quadrate (■) entsprechen „korrosivem“, offene Quadrate (□) „einheitlichem“ Blockkalzit, gefüllte Kreise (●) den übrigen Zementen und einer vergleichbaren Mikritprobe.

Meßpunkte mehrerer Zementproben aus demselben Handstück sind durch dünne Linien verbunden. Das grau gerasterte Feld umfaßt eine Probe aus unterrhätischen Schichten, deren Isotopenzusammensetzung aufgrund der Bitumanreicherung zum leichteren Kohlenstoff hin verschoben ist.

len vom Rhät bis zur Unter-Kreide (17 Proben, 5 Lokalitäten) gemessen. Ihre Bestimmung liefert einerseits indirekte Hinweise auf die Bildungstemperatur, andererseits kann bei bekannter Bildungstemperatur die Isotopenzusammensetzung der Lösungen abgeschätzt werden, aus denen die Karbonatzemente gebildet wurden. Unter der Annahme, daß diese Zusammensetzung innerhalb des Schichtprofils während der Zementfällung unverändert war, können umgekehrt Hinweise auf einen Temperaturabfall und damit den thermischen Gradienten innerhalb des Profils gewonnen werden.

Die Isotopenverhältnisse der Karbonatzemente aus erhaltenden Proben weisen zum Teil charakteristische Verteilungen auf (Abb. 9). Als jüngstes Gefügeelement weist nicht lumineszierender Blockkalzit (meteorischer Blockkalzit in Abb. 9) sowie Smithsonit eine deutliche Abreicherung

von ^{13}C auf. „Einheitlicher Blockkalzit“ ist gegenüber den übrigen Zementen der tiefen Versenkungsdiagenese, die kaum Unterschiede aufweisen, durch eine deutliche Anreicherung von leichtem Sauerstoff gekennzeichnet.

Im postnorischen Schichtprofil wurden meist „korrosiver“ und „einheitlicher Blockkalzit“ beprobt, weil nur diese in für die Präparation hinreichend weiten, einheitlich verfüllten Klüften vorkamen. Die Verteilung der Isotopenwerte ist mit den Verhältnissen in den Erzproben insofern vergleichbar, als sich die Verteilungsfelder dieser beiden Zemente nicht überschneiden und „einheitlicher Blockkalzit“ ebenfalls mit leichtem Sauerstoff angereichert ist (Abb. 10). Beide Verteilungsfelder sind jedoch relativ zum schweren Sauerstoff hin verschoben (Abb. 10, 11). Innerhalb der einzelnen beprobten Schichtglieder ist dagegen kein einheitlicher Trend auszumachen (Abb. 10). Radi-

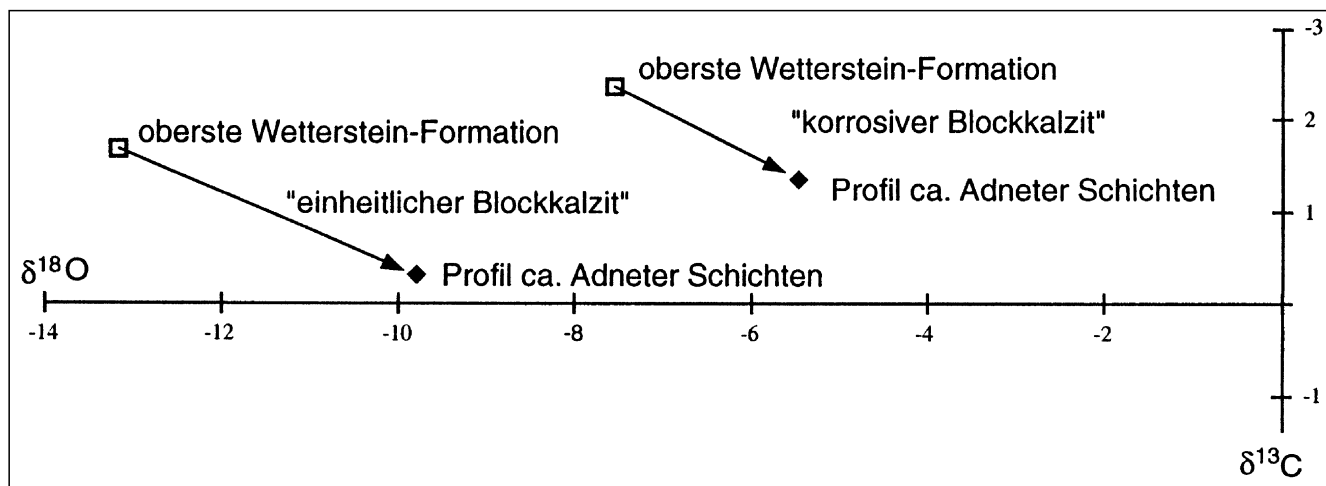


Abb. 11.

Durchschnittliche Verschiebung der Sauerstoffisotopenverhältnisse in Zementen der obersten Wetterstein-Formation zum Profilabschnitt Rhät bis Unterkreide hin (Mitte des Profils entspricht ca. den Adneter Schichten).

Als Durchschnittswerte wurden die arithmetischen Mittel der Verteilungsfelder aus den Abb. 8 und 9 eingetragen.

axial-fibröser Kalzit aus Adneter Schichten („RFC“: $\delta^{18}\text{O} = -1,69\text{‰}$ / $\delta^{13}\text{C} = 2,75\text{‰}$) weist die höchste Anreicherung schweren Sauerstoffs auf und unterscheidet sich damit deutlich von der Isotopenzusammensetzung der spätdiagenetischen Karbonatzemente.

Dieser Wert entspricht angenähert der primären marinen Signatur des Ober-Lias. Die relative Anreicherung von leichtem Kohlenstoff in klüftfüllenden Zementen, die dunkle, unterhätische (BAUER, 1970) Kalke des Vellachtals durchschlagen, ist auf den Bitumengehalt zurückzuführen (vergl. DICKSON & COLEMAN, 1980).

3.3. Diskussion

3.3.1. Bildungsbedingungen des „replacement dolomite“

Der „replacement dolomite“ sensu HENRICH & ZANKL (1986) erwies sich als die der Vererzung vorausgehende Zementbildungsphase. BRANDNER (1978), HENRICH (1984) und HENRICH & ZANKL (1986) führen diese Dolomitisierung in den Nördlichen Kalkalpen auf eine metasomatische Umkristallisierung voll verfestigter Kalksteine durch Mischung hyper- und hyposaliner Porenwässer im Sinne des „Dorag“-Modells (BADIOZAMANI, 1973) zurück. Die in den Nördlichen Kalkalpen beschriebene, wiederholte Dedolomitisierung der Rhomboederkerne (HENRICH, 1984) ist in den Karawanken anscheinend schwächer ausgeprägt. Eine Bindung des Zements an Vorkommen vadoser Pisolithe wie in den Nördlichen Kalkalpen (HENRICH, 1984) ist in den Karawanken nicht nachvollziehbar.

ZEEH (1990) verweist angesichts vergleichbarer Befunde im westlichen Drauzug auf kurze Emersionsphasen von 5 bis 10 ka, die den Aufbau einer stabilen Süßwasserlinie und damit einer Mischwasserzone im Sinne des „Dorag“-Modells eher unwahrscheinlich machen. HARDY (1987) steht mit Blick auf rezente Verhältnisse dem Modell einer Mischwasser-Dolomitisierung unter Beteiligung meteorischer Wasser allgemein kritisch gegenüber. Aufgrund von Evaporitpseudomorphosen in Sedimenten inter-

supratidaler Fazies ist nach ZEEH (1990) die Annahme zeitweise hypersaliner Verhältnisse plausibler. Reste von Evaporiten und Evaporitpseudomorphosen sind auch in den Karawanken zu finden.

Der Rückstrom des höhersalinen, Mg-reichen Wassers von der zentralen Lagune durch das Sediment zum offenen Ozean infolge des höheren spezifischen Gewichts (Abb. 12) führte vermutlich zu einer Dolomitisierung nach dem Modell des „seepage-refluxion“ (ADAMS & RHODES, 1960). Auch durch wechselnde Wasserstände, z.B. durch Tiden, episodische Flutereignisse oder auflandige Winde, kann als Folge verzögerten oberflächlichen Abflusses ein Rückstrom durch die Karbonatplattform bewirkt werden, wie dies in versenkten vollmarin-lagunären Sedimenten nördlich der Sabkhaflächen von Abu Dhabi beschrieben wurde (MCKENZIE et al., 1980).

Fazit: Der „replacement dolomite“ ist in den Karawanken wahrscheinlich analog zum westlichen Drauzug durch den Rückstrom Mg-reichen, hypersalinen Wassers gebildet worden. Eine Bindung an die Karbonatfazies ist nicht erkennbar.

3.3.2. Generelle Bedingungen der epigenetischen Klüftungs- und Zementationsphasen

Die verbreiteten tonarmen triassischen Karbonate intra- bis supratidaler Fazies waren infolge ausgeprägter frühdiagenetischer Zementation derart verfestigt, daß Setzungsprozesse keine wesentliche Rolle spielten. Eine relativ geringe Kompaktion wird durch die Bildung von Stylolithen infolge von Drucklösung angezeigt. Setzungsklüfte in subtidalen Mikriten sind meist mit frühdiagenetischen formationsinternen Zementen verschlossen. Größere Versätze frühdiagenetisch zementierter Klüfte durch Stylolithen wurden nicht beobachtet (vergl. PARK & AMSTUTZ, 1968).

Über viele Meter verfolgbare Klüfte sind teils diskordant, teils schichtparallel durch Deformation des gesamten Gesteinsverbandes angelegt worden. Auch die lokale Konzentration cm-mächtiger Klüftscharen in Schwäche-

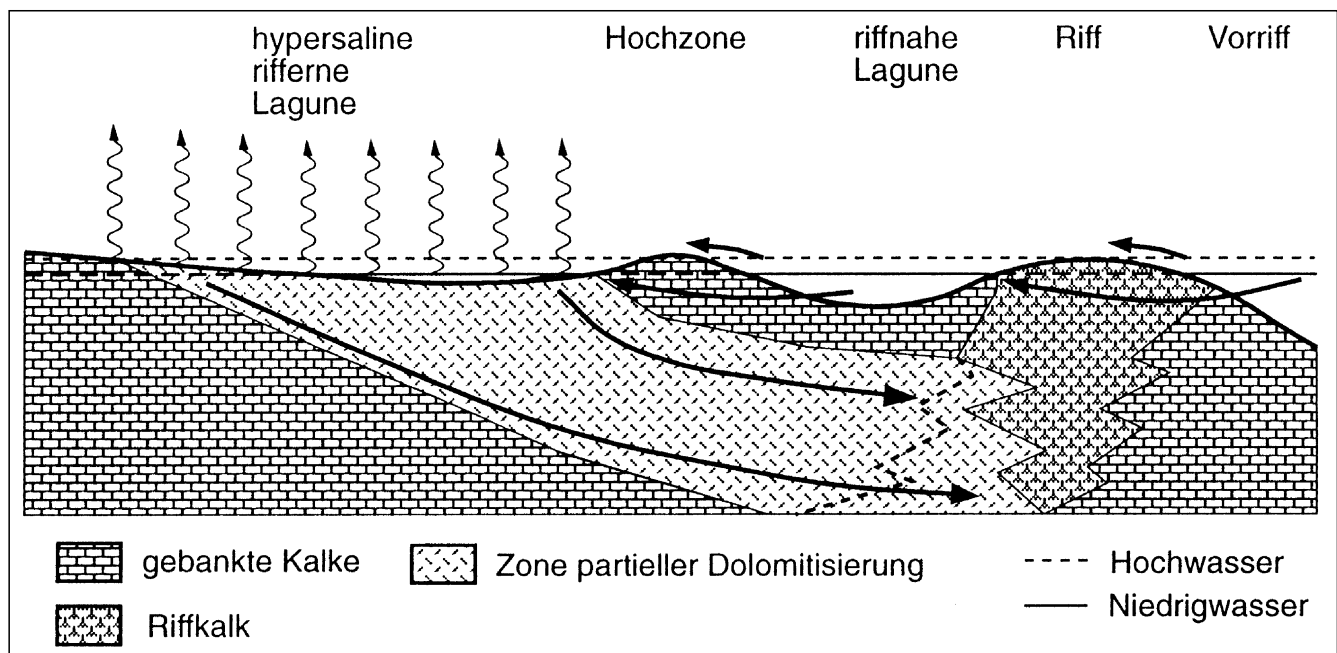


Abb. 12. Schemaskizze der vermuteten Dolomitisierung der obersten Wetterstein-Formation durch hypersaline marine Wässer.

zonen und der Versatz älterer Klüfte oder Komponenten, wie z.B. Fossilien, im cm-Maßstab an feinen Klüften ist nicht durch die rein vertikale Druckkomponente von Setzungsvorgängen, sondern nur durch wechselnde, laterale Druckkomponenten infolge großräumiger tektonischer Prozesse zu erklären. Im allgemeinen durchschlugen Klüfte unter anderem die jeweils älteren, zuvor bereits vollständig zementierten Kluftsysteme. Größere sekundäre Lösungshohlräume sind dagegen oft unvollständig durch eine einzelne Zementgeneration verfüllt worden. Größere Klüfte wurden auch mehrfach aktiviert.

Vor allem die wiederholte Bildung und anschließende Verfüllung von den gesamten mesozoischen Schichtstapel durchschlagenden Kluftsystemen durch vier der fünf epigenetischen Zementgenerationen widerlegt die Vorstellung, daß rein durch Auflast erzeugte Klüfte zementiert worden sein könnten.

Die jeweils nach einem Zementationsereignis folgende tektonische Phase erzeugte in der Regel Klüfte, die ältere Klüfte diskordant durchtrennten. Dies könnte auf veränderte Streßsysteme zurückzuführen sein. Eine systematische Untersuchung dieser Kluftrichtungen wird jedoch u.a. dadurch erschwert, daß die verschiedenen Lithologien recht unterschiedlich auf den tektonischen Streß reagierten. So kommen in Radiolarit (Unter-Malm), Aptychenschichten (Malm/Neokom) und teilweise in Kössener Schichten fast nur steilstehende Klüfte vor, während in Kalken der oberen Wetterstein-Formation verschiedenste Richtungen einschließlich schichtparalleler tektonischer Klüfte ausgebildet sind. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Tatsache, daß nur ein Teil der Handstücke mehr als zwei Zementgenerationen in Klüften enthält. Das Vorkommen von Satteldolomit- und Blockkalzit-erfüllten Klüften ist praktisch auf die obere Wetterstein-Formation, eingeschränkt auch auf Teile der Raibler Schichten und anisicher Schichten sowie liegender Kössener Schichten beschränkt. Die gezielte Probenauswahl im Gelände war dadurch erschwert, daß eine Einstufung der Zemente nur nachträglich mit Hilfe von CL möglich war. Da die vorliegende Arbeit überwiegend auf der Untersuchung unorientierter Erzproben aus Halden und Wandabbruchmaterial unter Tage basiert, konnte eine systematische Untersuchung der Kluftrichtungen nicht vorgenommen werden. Die Orientierung der Streßfelder während der tektonischen Ereignisse kann daher nicht den entsprechenden Zementationsereignissen zugeordnet werden.

Die Zementation einer Kluftgeneration erfolgte nicht notwendigerweise in Zusammenhang mit der tektonischen Klüftungsphase. Die Klüftung bot den durchströmenden Lösungen jedoch eine stark verbesserte Wegsamkeit.

Die Ausbildung einer charakteristischen, in den Profilen verschiedenen Alters gleichartigen oder sich im Hangenden der Unter-Kreide-Sedimente systematisch verändernden CL („zonierte Blockkalzit“ und „einheitlicher Blockkalzit“) setzt vertikal relativ einheitliche Abscheidungsbedingungen der Karbonatzemente im gesamten Schichtpaket voraus. Die regionale Vergleichbarkeit der Zemente weist zudem auf lateral gleichartige Abscheidungsbedingungen hin. Die vergleichbare Ausbildung der Zonierungen in „klarem Satteldolomit“ oder in „zonierte Blockkalzit“ zeigt, daß regionale Schwankungen im Chemismus der zementbildenden Lösungen auch innerhalb einer Zementgeneration prinzipiell korreliert werden können (vergl. EBERS & KOPP, 1979). Je nach Mikromilieu sind die Zonierungen allerdings lokal unterschiedlich deutlich ausgebildet.

Weiterhin setzt die vollständige Verfüllung einer präexistierenden Klüftung das Durchströmen großer Mengen karbonatübersättigter Lösungen voraus. Nach LEACH et al. (1991, 1993) ist das Entgasen von CO₂-Überdruck durch Kochen der Lösung oder durch Druckminderung in, abhängig vom Nebengestein, dolomit- bzw. kalzitgesättigten Formationswässern ein effektiver Fällungsmechanismus zur Bildung von Satteldolomit bzw. Gangkalzit.

Bei verbreitetem Vorkommen von Satteldolomit in Kalkstein und Blockkalzit in Dolomitgestein könnte auch die Mischung unterschiedlicher Formationswässer eine Rolle spielen (mündl. Mitt. D. LEACH, 1993). Diese Situation ist jedoch, wie oben erwähnt, überwiegend auf die obere Wetterstein-Formation beschränkt. Die sporadische Verwachsung der Zemente mit Erzspuren innerhalb der Erzlagerstätten könnte auf eine gewisse Bedeutung von Mischungsprozessen hinweisen. Da andererseits die Fällung von Satteldolomit in Kalkstein durch Ionenaustausch der Lösung mit dem Nebengestein erschwert oder verhindert wird, ist die Verbreitung von Satteldolomit in starkem Maß von der Dauer dieser Austauschreaktionen und damit von der Durchströmungsgeschwindigkeit der Lösungen abhängig.

Die potentielle Reichweite einer Zementgeneration im Schichtprofil wird durch die maximale Reichweite der vorangehenden tektonischen Klüftung in der Sedimentsäule begrenzt, die von der frühdiagenetischen Verfestigung des Sediments abhängt. Unklar ist, ob die Fällungsbedingungen zur Bildung von Karbonatzementen bis in Oberflächennähe ausreichen. Da aber eine unvollständige Zementation von Klüften nicht beobachtet, sondern das Vorkommen mehrerer Zemente in einer Kluft auf Korrosion, Verdrängung oder Neuaktivierung der Kluft zurückgeführt werden konnte, wird eine praktisch vollständige Zementation der jeweiligen Kluftgeneration in den Karawanken angenommen. Weiterhin ist fraglich, wie weit sich das jeweilige zementbildende Formationswasser innerhalb des präexistierenden Kluftsystems der Sedimentoberfläche nähern konnte, ohne daß eine starke Veränderung der CL-Eigenschaften der gebildeten Zemente eintrat.

Fazit: Scharf begrenzte, individuelle Kluftsysteme sind durch überregionale, den ganzen Drauzug betreffende tektonische Ereignisse erzeugt worden. Die vollständige, überregional korrelierbare Zementation der Klüfte erfolgte beim Durchströmen großer Mengen karbonatübersättigter Formationswässer.

3.3.3. Bildungszeiten und -bedingungen der Karbonatzemente der tiefen Versenkungsdiagenese

Der „klare Satteldolomit“ kommt, als erster Zement der tiefen Versenkungsdiagenese, in verschiedenen primär und sekundär gebildeten Hohlräumen, überwiegend aber in Klüften vor. Die charakteristische CL-Zonierung ist besonders in Brekzienhohlräumen des anisichen Zwischendolomits und in der Wetterstein-Formation ausgebildet und kann in den Karawanken korreliert werden. Die Zonierung ist jedoch nur in einem Teil der Proben entwickelt; lokale Faktoren bedingen anscheinend besonders in kleineren Hohlräumen ein Fehlen der Zonierung. Derartige korrelierbare Wachstumszonen werden durch geochemische Variationen in einem dolomitgesättigten, homogenen Aquifer hervorgerufen (EBERS & KOPP, 1979). Durch „klaren Satteldolomit“ verschlossene Klüfte durchschlagen die untersuchten Profile von der Basis des Anis bis

zum Nor. Der „klare Satteldolomit“ ist im Hauptdolomit zunehmend undeutlicher und in kleineren Kristallen ausgebildet und setzt innerhalb des hangenden Plattenkalks aus. Da er im Plattenkalk an scharf begrenzten Kluftzonen aufsitzt, war dieser schwach bituminöse Mikrit zur Zeit der Kluftbildung bereits ausreichend lithifiziert. Eine dafür notwendige Überlagerung von 100–300 m, entsprechend einem frühestmöglichen Bildungszeitraum ab Ober-Rhät bis Lias, ist realistisch. Ein Zusammenhang der Kluftbildung und der anschließenden Zementation mit der Öffnung der Tethys ist plausibel.

Flüssigkeitseinschlüsse in „klarem Satteldolomit“ aus der Wetterstein-Formation belegen nach ZEEH & BECHSTÄDT (1993) Temperaturen von 150–180°C im zementbildenden Formationswasser. Bei einer angenommenen Überlagerung von nur 1200–1500 m im Rhätolias deuten die Bildungstemperaturen einen stark erhöhten geothermischen Gradienten von 110–130°C/km an.

Dagegen ergibt sich aus Messungen der Illitkristallinität im Umgebungsgestein nach NIEDERMAYR et al. (1984) ein altalpidischer thermischer Gradient von 50–70°C/km. Dies ist jedoch nur scheinbar ein Widerspruch, da dieser Grad der Aufheizung nur die Klüfte als bevorzugte Aufstiegswege heißer Lösungen und nur in verminderter Form den gesamten Gesteinskörper betrifft, solange die Mineralisationsphase nur von kurzer Dauer ist. BURLEY et al. (1989) konnten in zementierten Klüften von Erdöllagerstätten (Tartan Reservoir, UK, Nordsee) ein Absinken der Bildungstemperaturen mit zunehmendem Abstand zu bedeutenden Störungen feststellen. Die Autoren schließen aus diesem Gradienten einerseits auf einen bedeutenden Temperaturunterschied zwischen dem Formationswasser in den erweiterten Kluftsystemen und dem Umgebungsgestein, andererseits auf den ascendenden Aufstieg der warmen Brines in eben diesen Kluftsystemen. Eine unterschiedliche Abschätzung der Bildungstemperatur von Kluftzementen nach Flüssigkeitseinschlüssen und der Temperatur des umgebenden Gesteins nach Illitkristallinität und Vitrinit-Reflexion ist deshalb einleuchtend und wird verschiedentlich beschrieben (z.B. TILLEY et al., 1989).

Alle weiteren Zementgenerationen sind vor dem Obermiozän und nach der Sedimentation des Nummulitenkalks gebildet worden, die nach DROBNE et al. (1977) bis ins Unter-Lutet reicht. Es besteht keine Möglichkeit, mit der hier verfolgten Methode den Bildungszeitraum der Zemente näher einzugrenzen (vergl. Abb. 8, S. 14). Aus dem Zeitraum Unter-Eozän bis Mittel-Miozän sind im Arbeitsgebiet keine sicher datierten Vorkommen von Sedimenten beschrieben worden.

Die relativ schwache Lumineszenz des „zonierten Blockkalzits“ im Nummulitenkalk setzt die bereits in den Gosau-Rudistenkalken erkennbare Veränderung fort. Die geringe Größe der Kristalle sowie ihre geringe Menge weisen ebenfalls auf Veränderungen der Zementausbildung gegenüber den liegenden Schichten hin. Zudem tritt der Zement nicht mehr in Klüften, sondern nur in Lösungshohlräumen auf, obwohl der Nummulitenkalk sonst von zahlreichen Klüften durchzogen wird. Diese Veränderungen deuten, analog zum „klaren Satteldolomit“, auf ein baldiges Aussetzen des Zements im Schichtprofil hin.

Der „wolkige Satteldolomit“ ist in den Nördlichen Kalkalpen in dem Hauptdolomit diskordant aufliegenden Gosau-Konglomeraten in Form cm-breiter Klüfte in typischer Weise entwickelt (mündl. Mitt. U. WALTER, 1992). Nach den Ergebnissen von WALTER et al. (1993) entspricht die Zementationsentwicklung der Nördlichen Kalkalpen in wei-

ten Teilen der des Drauzuges. In den Karawanken gibt es nur durch rudimentäre sattelförmige Kristallumrisse Hinweise auf die stratigraphische Verbreitung des Zements im Hangenden bis in den eozänen Nummulitenkalk.

„Korrosiver Blockkalzit“ verfüllt, im Unterschied zu den übrigen Zementen, ohne Veränderung seiner CL-Eigenschaften im gesamten Profil einschließlich des Nummulitenkalks breite Klüfte. Die fehlende Veränderung mit zunehmender Annäherung an die ehemalige Oberfläche deutet darauf hin, daß das zementbildende Formationswasser relativ geringe Veränderungen erfuhr und quasi unvermischt bis in Oberflächennähe aufstieg.

„Einheitlicher Blockkalzit“ zeigt in, die Gosau- und Nummulitenkalk durchschlagenden, breiten Klüften eine ins Hangende zunehmend stärkere Lumineszenz. Dies weist auf eine Erhöhung des Mn/Fe-Verhältnisses hin (vergl. DOROBK, 1987).

Zwei jüngere Blockkalzitgenerationen wurden an der Gornja in neogenem Konglomerat gefunden. Da es keine Hinweise auf größere Mächtigkeiten jüngerer Sedimente gibt, ist die auffällig starke Tektonik durch die Gornja-Überschiebung, bedeutende N-S streichende Abschiebungen und andere Verwerfungen in diesem Bereich zu erklären (STRUCL, 1970). Lebhaftige Tektonik und Phasen erhöhten Wärmeflusses sind im Neogen mehrfach belegt (TOLLMANN, 1985; GÖSEN, 1989; PTROLINSKI, 1991; SACHSENHOFER, 1992) und können die lokale Zementation dieser Klüfte bedingen. Nach GÖSEN (1989) hält die tektonische Aktivität im Holozän in verminderter Form an.

Bei noch jüngeren, nicht lumineszierenden Blockkalziten wurde aufgrund der CL eine meteorische Genese vermutet. Die negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse derartiger Zemente decken sich mit entsprechenden Angaben von TAYLOR (1979) über typische Isotopenverteilungen meteorischer Kalzite und, speziell in der Umgebung von Mezica, mit Angaben von DOLENEC et al. (1983). Auch die Isotopenverhältnisse von Smithsonit aus den gesamten Karawanken weisen, analog zu Messungen aus Mezica (DOLENEC et al., 1983), auf eine meteorische Entstehung hin.

Die Streuung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse in den Zementen der tiefen Versenkungsdiagenese im Niveau der Wetterstein-Formation entspricht den von ZEEH (1990) im westlichen Drauzug festgestellten Verhältnissen.

Untersuchungen von Flüssigkeitseinschlüssen der epigenetischen Zemente sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die untere Grenze des angegebenen Temperaturbereichs für die Flüssigkeitseinschlüsse ist als gesichert anzusehen (mündl. Mitt. S. ZEEH, 1992), da Veränderungen der Einschlüsse durch „leakage“, „stretching“ und andere Prozesse in der Regel höhere Bildungstemperaturen vor spiegeln (ROEDDER, 1984). Diese Angaben wurden zur Abschätzung der Sauerstoffisotopenzusammensetzungen der Paläoformationswässer herangezogen, die mit Hilfe

Tabelle 1.

Errechnete Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung der Paläoformationswässer nach Isotopenuntersuchungen und Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Zementen der obersten Wetterstein-Formation des westlichen Drauzugs (nach ZEEH & BECHSTÄDT, 1993).

Zement	T (°C)	Sal. (% äqu. NaCl)	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW ‰
„klarer Sattel-D.“	150-180	4-13	ca. +8
„zonierte Block-K.“	155-210	0-19	ca. +12
„wolkiger Sattel-D.“	130-190	5-24	ca. +4
„korrosiver Block-K.“	195-250	2-8	ca. +14
„einheitlicher Block-K.“	190-250	21-25	ca. +7

der Gleichungen (1) und (2) nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977) errechnet werden können.

$$1000 \ln \alpha_{\text{Kalzit-Lösung}} = 2,78 \times 10^6 \times T^{-2} - 2,89 \quad (1)$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{Dolomit-Lösung}} = 3,20 \times 10^6 \times T^{-2} - 1,50 \quad (2)$$

Formationswässer mit einem Isotopenwert von +6 bis +8 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ können rezent beobachtet werden und sind nicht ungewöhnlich (TAYLOR, 1974, 1979). $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherungen von über +10 ‰ sind rezent dagegen selten, können jedoch durch ein extrem niedriges Wasser/Gesteins-Verhältnis unter Beteiligung von Ton- und Karbonatgesteinen bei längerer Verweildauer gebildet werden, da unter solchen Bedingungen das Formationswasser die relativ hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Minerale übernimmt (TAYLOR, 1979). Möglicherweise sind jedoch hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Formationswässern, besonders in fossilen Beispielen, allgemein weiter verbreitet, als man nach Vergleichen mit rezenten Beispielen annehmen könnte. RIEKEN (1988) errechnete z.B. für hochsalinare, oberkretazische Paläoformationswässer in Zechstein-Karbonaten und mesozoischen Sandsteinen des Norddeutschen Beckens, aus denen nach Messung von Flüssigkeitseinschlüssen bei 120–200°C Blockkalzite ausgefällt wurden, ähnliche Anreicherungen schweren Sauerstoffs (+10 bis +14 ‰ $\delta^{18}\text{O}$). Offenbar können unter sehr verschiedenen tektonischen Rahmenbedingungen Formationswässer mit ähnlichen Eigenschaften entstehen.

Die Isotopenverhältnisse im Schichtprofil variieren zwischen den einzelnen Lokalitäten stärker als zwischen den stratigraphischen Positionen im Schichtprofil (vergl. Abb. 10). Aus diesem Grund weisen die Einzelwerte aus

dem kombinierten Profil keinen einheitlichen Trend auf. In den beprobten Schichtgliedern ist eine gute Permeabilität nur durch die Klüftung selbst gegeben. Zwar kann ein relativ schneller, aszendenter Aufsteig heißer Lösungen durch Gesteine hoher Permeabilität weitgehend homogene Isotopenverhältnisse selbst über Profilmächtigkeiten von 3 km bewirken (RIEKEN, 1988), doch ist bei einer längeren Verweilzeit in schmalen Klüften ein zunehmender Isotopenaustausch mit dem Nebengestein zu vermuten, der stark von lokalen Gegebenheiten abhängt. Möglicherweise sind die Isotopenverhältnisse stark von der jeweiligen Entfernung der jeweiligen Lokalität von großen Störungssystemen abhängig.

Die Profilproben entstammen der Schuppenzone an der Stirn der Karawanken-Nordrandüberschiebung. Die Gesteine dieser Schuppenzone wurden aus der liegenden Deckeneinheit abgeschert, doch fanden diese Bewegungen erst im Obermiozän statt (POLINSKI, 1991). Die Zugehörigkeit der vererzten Proben (Abb. 9) und der Profilproben (Abb. 10) zu zwei Deckeneinheiten erschwert einen Vergleich, wenn auch die Überschiebungsweite relativ gering ist (ca. 7 bis 10 km; POLINSKI, 1991). Dennoch entspricht die Verschiebung der durchschnittlichen Isotopenverhältnisse des „korrosiven“ und des „einheitlichen Blockkalzits“ von der Wetterstein-Formation zum Durchschnitt der Profilproben (Abb. 11, S. 18) dem nach TAYLOR (1979) bei abnehmender Versenkungstiefe zu erwartenden Trend. Nimmt man für beide Zemente eine Bildungstemperatur von etwa 200°C an, so entspricht die Verschiebung der Isotopenverhältnisse einer Temperaturabnahme

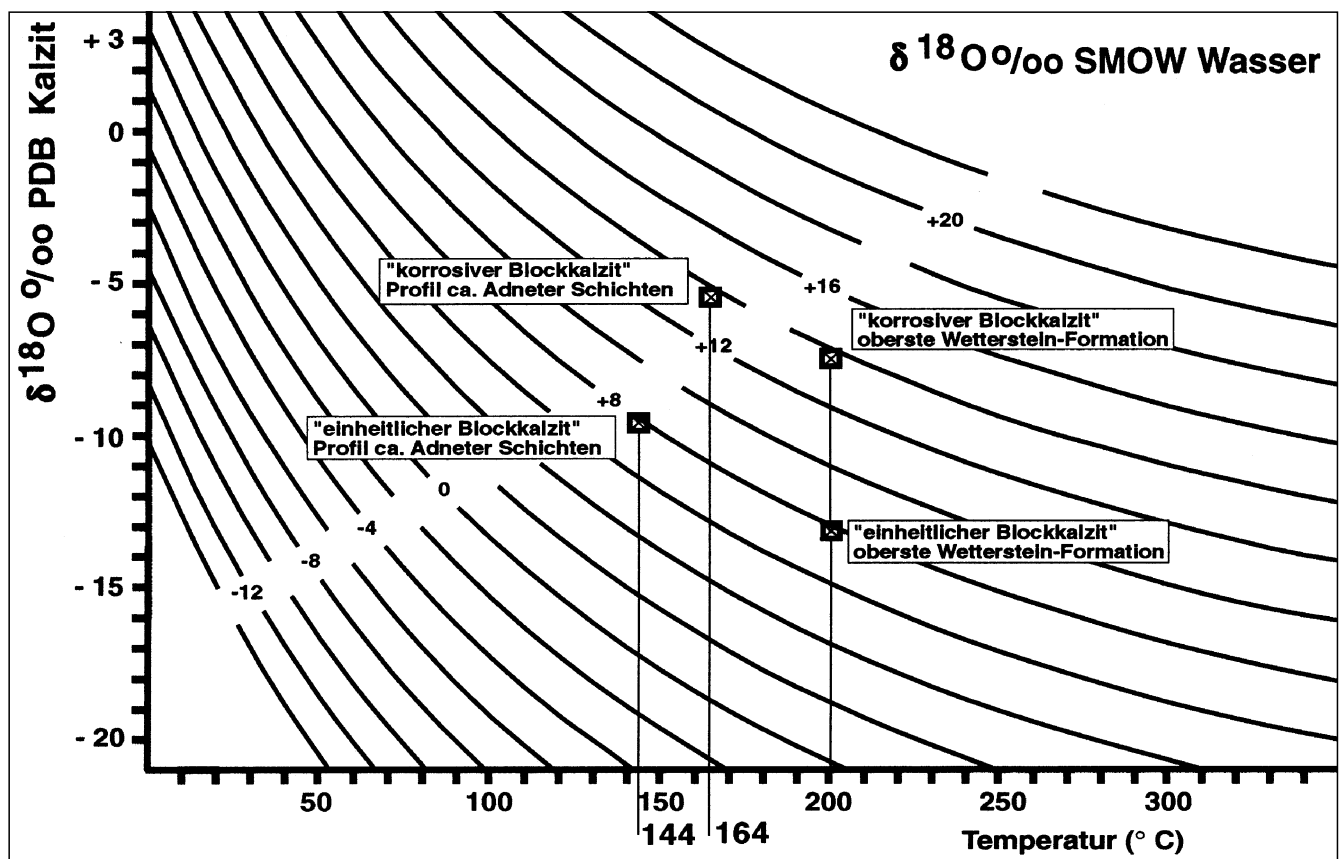


Abb. 13.

Verschiebung der durchschnittlichen Sauerstoffisotopenverhältnisse von der obersten Wetterstein-Formation zum Profil Rhät bis Unter-Kreide (ca. 500 m Mächtigkeit, Mitte des Profils entspricht ca. den Adneter Schichten; vgl. Abb. 10).

Die Isolinien der Formationswasserzusammensetzung ergeben sich aus den Gleichungen (1) und (2). Die durchschnittliche Bildungstemperatur der Zemente im Profilabschnitt Rhät bis Unter-Kreide wurde unter Annahme konstanter Isotopenzusammensetzung des Formationswassers aus dem verschobenen Isotopenwert abgeleitet.

me beim „korrosiven Blockkalzit“ von 36°C und beim „einheitlichen Blockkalzit“ von 56°C (Abb. 13).

Die durchschnittliche Zementbildungstemperatur der Profilproben im Profilschnitt Rhät bis Unter-Kreide (Mitte des Profils ca. Niveau der Adneter Schichten) entspricht einer Position etwa 1200 m über der obersten Wetterstein-Formation. Diese Temperaturabnahme entspricht somit, angesichts des geringen Probenumfangs und der oben erwähnten, einschränkenden Bedingungen in grober Näherung, einem geothermischen Gradienten von etwa 3°C/100 m für „korrosiven“ und rund 5°C/100 m für „einheitlichen Blockkalzit“ zwischen diesen stratigraphischen Niveaus zur Zeit der Zementbildung. Da aus dem Zeitabschnitt zwischen Eozän und Mittelmiozän weder größere postkretazische Sedimentmächtigkeiten noch tektonische Überlagerungen in den Karawanken bekannt sind, muß der geothermische Gradient, insbesondere bei „korrosivem Blockkalzit“, in Oberflächennähe stark zugenommen haben. Der in Oberflächennähe abnormal steile Temperaturgradient des „korrosiven Blockkalzits“ ist gut mit der oben erwähnten Folgerung vereinbar, daß das zementbildende Formationswasser kaum verändert in Oberflächennähe gelangte. Dies könnte bedeuten, daß die Migration des Formationswassers im Falle des „korrosiven Blockkalzits“ schneller verlief als bei der Bildung der übrigen Blockkalzite.

Die Veränderungen der zementbildenden Formationswässer betrifft nach ZEEH & BECHSTÄDT (1993) Temperatur, Salinität, Chemismus und Isotopenzusammensetzung. Da diese Veränderungen den gesamten Drauzug kennzeichnen, ist zu fragen, welche Mechanismen die Karbonatfällung, die zwischengeschalteten tektonischen Phasen und die geochemische Zusammensetzung der Formationswässer steuerten.

Die für die Karbonatfällung erforderlichen Durchflußraten von Formationswässern im Zusammenhang mit hohen Temperaturen in relativ geringer Versenkungstiefe könnten durch folgende Prozesse hervorgerufen werden:

- Konvektion infolge von Dichtegradienten innerhalb von Formationswasserkörpern, z.B. durch thermische Anomalien.
- Auspressen von Formationswasser durch Kompression und Metamorphose von Beckensedimenten in einem Orogen.
- Gravitativer, durch die Topographie gesteuerter Abstrom von Formationswasser aus einem schnell herausgehobenen Orogen.

Nach CATHLESS & SMITH (1983) und BETHKE (1986) ergeben Modellrechnungen an Fallbeispielen aus den zentralen U.S.A., daß die Entwässerung einer Beckenfüllung durch Kompaktion allein nicht zum Auspressen deutlich erwärmter Formationswässer ausreicht.

Im Vergleich der eigenen Ergebnisse aus den Karawanken und denen von ZEEH (1990) im westlichen Drauzug mit der von WALTER et al. (1993) erarbeiteten, vorläufigen Zementstratigraphie der westlichen Nördlichen Kalkalpen ist eine übereinstimmende Zementationsabfolge festzustellen. Dies kann im Fall des „klaren Satteldolomits“ leicht erklärt werden, da die Ablagerungsräume zu Beginn des Jura noch dicht beieinander gelegen waren (BECHSTÄDT, 1978; TOLLMANN, 1987) und durch ein gemeinsames, großräumiges hydrothermales Zirkulationssystem erfaßt worden sein können. Da mit fortschreitender Tethysöffnung möglicherweise ab dem Ober-Lias sinistrale Seitenverschiebung zwischen dem Drauzug und den Nördlichen Kalkalpen einsetzte (BECHSTÄDT, 1978; SIEVERT, 1984) und

im Verlauf des unteren Jura eine thermische Normalisierung in den zunehmend isolierten kontinentalen Krustentücken im Bereich des Westendes der Tethys eintrat (BERTOTTI, 1993), ist eine Bildung des „klaren Satteldolomits“ parallel zum Zerbrechen der großen Plattformen im frühen Jura besonders plausibel.

Angesichts der posteozenen tektonischen und morphologischen Konfiguration des Ostalpins ist zu fragen, welcher der oben angeführten Mechanismen zu der Ähnlichkeit der Zementationsabfolge im Drauzug und den Nördlichen Kalkalpen geführt hat. Dies könnte einerseits durch Auspressung teilweise metamorpher Wässer infolge der eozänen Kompressionsphase des Ostalpins, andererseits durch einen topographiegesteuerten Abstrom von Formationswässern aus dem Bereich der sich hebenden Zentralalpen nach Norden und Süden erklärt werden.

Im ersten Fall wäre eine Zementation infolge derartiger Prozesse eher in der Unter- bis Mittel-Kreide zu erwarten, da diese Kompressionsphase wesentlich ausgeprägter war als die spätere paläogene Kompression (TOLLMANN, 1987). Die kretazische Kompression hatte jedoch offensichtlich keine karbonatzementbildenden Auswirkungen.

Im zweiten Fall könnte die Zufuhr durch Niederschlagswasser erfolgt sein, das in verschiedenen Tiefenlagen gravitativ abströmte. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß ein derartiger Abstrom nach DEMING & NUNN (1991) je nach Permeabilität etwa die Größenordnung von mm pro Jahr erreicht. Auf dem langen Weg durch erhitze Gesteinsschichten der zentralalpiner Einheiten sollten in tiefere Krustenteile infiltrierte Wässer erhitzt und durch intensive Austauschreaktionen stark verändert worden sein bzw. sich eventuell mit metamorphen Wässern vermischt haben. Die diskontinuierlichen, geochemischen Veränderungen der Formationswässer müssen dieser Annahme folgend in enger Beziehung zu den verschiedenen durchströmten Gesteinseinheiten der Zentralalpen gestanden haben. Der Kontakt zwischen Formationswässern und jeweils durchströmten Gesteinseinheiten muß wiederum einerseits von der Hebungsgeschichte, andererseits von der Erosionsgeschwindigkeit der Zentralalpen abhängig gewesen sein. Nach SATIR (1974, 1976), GRUNDMANN & MORTEANI (1985) und STAUFENBERG (1987) setzt die Hebung am Ostende der Zentralalpen im Oligozän ein, um im oberen Oligozän dann nach Westen fortschreitend und intensiver werdend auch die zentralen Tauern zu erfassen, wobei bis heute etwa 8–12 km auflastender Gesteine durch Tektonik oder Erosion entfernt worden seien. Im Bereich der Tauern ist die maximale Hebungsrate von 0,7 mm/a zwischen 26 Ma (oberstes Oligozän) und 16 Ma (Grenze Karpat/Baden; U./M. Miozän) festzustellen (GRUNDMANN & MORTEANI, 1985).

Westlich des Tauernfensters war dagegen nach WAGNER et al. (1979) und HANTKE (1984) schon im Oligozän im Bergellgebiet durch Hebung ein Hochgebirge entstanden. Aus den regionalen Unterschieden der Hebungsgeschichte folgt, daß die Migration der Formationswässer südlich der Zentralalpen näherungsweise in südlicher Richtung mit variabler West- oder Ostkomponente erfolgte.

In der Endphase der schnellen Hebung gerieten die durch die Metamorphose erhitzten Gesteinskomplexe in die größte Oberflächennähe. Als bevorzugte Migrationswege der heißen Lösungen könnten Überschiebungsbahnen fungiert haben.

Die beiden zuletzt gebildeten Blockkalzite sind, dieser Hypothese folgend, aufgrund der hohen Bildungstemperatur vermutlich in der untermiozänen Endphase der maxi-

malen Hebung gebildet worden. Obwohl die Bildungstemperatur dieser Zemente in der Wettersteinformation nach ZEEH & BECHSTÄDT (1993) mindestens 200°C betrug, erfolgte nach NIEDERMAIR et al. (1984) nach der prägosauischen Aufheizung keine weitere meßbare thermische Überprägung des Umgebungsgesteins, wie insbesondere aus der Illitkristallinität in mittelkretazischen Schichten des westlichen Drauzuges zu schließen ist. Allerdings betrug die Temperatur der zementbildenden Lösungen im mittelkretazischen Schichtniveau nach den zuvor abgeschätzten thermischen Gradienten höchstens noch etwa 150°C („korrosiver Blockkalzit“) bzw. 130°C („einheitlicher Blockkalzit“). Wahrscheinlich lag die Temperatur jedoch niedriger.

Interessanterweise weisen weitaus die meisten Apatite in einer mittelkretazischen Flyschprobe nach einer Spaltspurendatierung (mündl. Mitt. A. CARTER) ein stratigraphisches Alter auf (Abb. 14) und wurden somit erst unmittelbar vor ihrer Erosion exhumiert. Sie stammen wahrscheinlich vom Chromspinell-liefernden kretazischen „Stauwulst“ im Sinne OBERHAUSERS (1990).

Die Spaltspuren wurden also nicht im Zuge der Zementbildung thermisch verheilt. Eine dauerhafte Erwärmung über 80°C ist damit unwahrscheinlich, und eine Erwärmung auf 150°C sollte nur über einen geologisch kurzen Zeitraum stattgefunden haben (weniger als 10 Ka, mündl. Mitt. A. CARTER).

Danach wäre die Temperaturdifferenz zwischen den Lösungen in Klüften und dem Umgebungsgestein wahrscheinlich noch deutlicher ausgeprägt als am Beginn des Jura zur Bildungszeit des „klaren Satteldolomits“. Die vermutlich extrem kurze Zementbildungszeit kann in kausalem Zusammenhang mit tektonischen Ereignissen gesehen werden. Die Hebung der Ostalpen ist, insbesondere im Bereich nördlich des Periadriatischen Lineaments, von intensiver Tektonik bei wechselnden Streßfeldern gekennzeichnet (SIEVERT, 1984; v. GÖSEN, 1989; RATSCHBACHER et al., 1989; POLINSKI, 1991). Durch eine intensive Klüftung kann in kurzer Zeit die Permeabilität ganzer Gesteinseinheiten stark vergrößert worden sein. Dadurch könnte die Migrationsgeschwindigkeit der heißen Formationswässer aus dem Liefergebiet um mehrere Größenordnungen angestiegen sein. Die heißen Formationswässer würden entsprechend beschleunigt innerhalb der versenkten kalkalpinen Einheiten in den neugebildeten Klüften aufgestiegen sein, falls ein entsprechender hydraulischer Gradient vorlag. Ein derartiger Gradient ist in starkem Maße von der Morphologie abhängig (BJØRLYKKE et al., 1989). Während nach HANTKE (1984) im Bergellgebiet bereits im Oligozän ein vergletschertes Hochgebirge existiert haben soll, ist die morphologische Entwicklung des Ostteils der Ostalpen nicht bekannt. Man sollte jedoch annehmen, daß angesichts der Hebungsraten im Miozän auch die östlichen Zentralalpen zumindest Mittelgebirgscharakter aufwiesen. Die Karawanken waren dagegen bis zum Beginn des Obermiozän noch versenkt und zumin-

dest teilweise von intramontanen Molassesedimenten überdeckt (vergl. v. GÖSEN, 1989). Ein zum beschleunigten Aufstieg heißer Lösungen ausreichender hydraulischer Gradient ist deshalb anzunehmen.

Ein Zusammenhang zwischen der Mineralisation von Kluftkalziten mit extrem niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und der magmatischen Aktivität an der Periadriatischen Linie im Oberoligozän, den DOLENEC et al. (1983) vermuten, wird abgelehnt, da die Intrusionskörper nur in wenigen Bereichen des Periadriatischen Lineaments aufgestiegen sind. Eine lokale Konvektion sollte jedoch keine einheitliche Zementation des gesamten Drauzuges hervorrufen, sondern im Umkreis des Intrusionskörpers einen Kontakthof von Veränderungen mit nach Norden abnehmendem Gradienten hervorrufen.

Fazit: Der „klare Satteldolomit“ wurde wahrscheinlich im unteren Jura im Zusammenhang mit dem verstärkten Rifting der Tethys gebildet. Alle übrigen Karbonatzemente wurden erst im Zeitraum vom Ober-Oligozän bis Mittel-Miozän vermutlich infolge des gravitativen Abstroms von karbonatgesättigtem Formationswasser von den sich hebenden Zentralalpen gebildet, wobei erst die mehrfache tektonische Kluftbildung selbst die schnelle Migration der heißen Formationswässer ermöglichte.

3.4. Zusammenfassung

Die frühdiagenetische Zementation ist in Abhängigkeit von der Karbonatfazies lateral und vertikal sehr wechselhaft ausgeprägt. Besonders in Rifffnähe und im Bereich der „Bleiberger Fazies“ wurden, nach der Bildung mariner und meteorischer vadoser Zemente, durch radialaxial-fibrösen Kalzit große Porenvolumina verfüllt. Mächtige Schichtpakete wurden von Rekristallisations- und Dolomitierungsphasen („replacement dolomite“) erfaßt, die irreguläre oder diskordante Fronten ohne einen erkennbaren Bezug zur Karbonatfazies bildeten. Die Dolomitisierung wurde durch den Rückstrom Mg-reichen, hypersalinen Wassers bewirkt.

Zemente der tiefen Versenkungsdiagenese verfüllen sowohl wiederholt neugebildete Kluftsysteme, die durch überregionale tektonische Ereignisse erzeugt wurden, als auch Resthohlräume und sekundär durch Lösung gebildete Hohlräume. Die vollständige Zementation der Klüfte erfolgte beim Durchströmen großer Mengen karbonatübersättigter Formationswässer. Die Zemente können anhand ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert, regio-

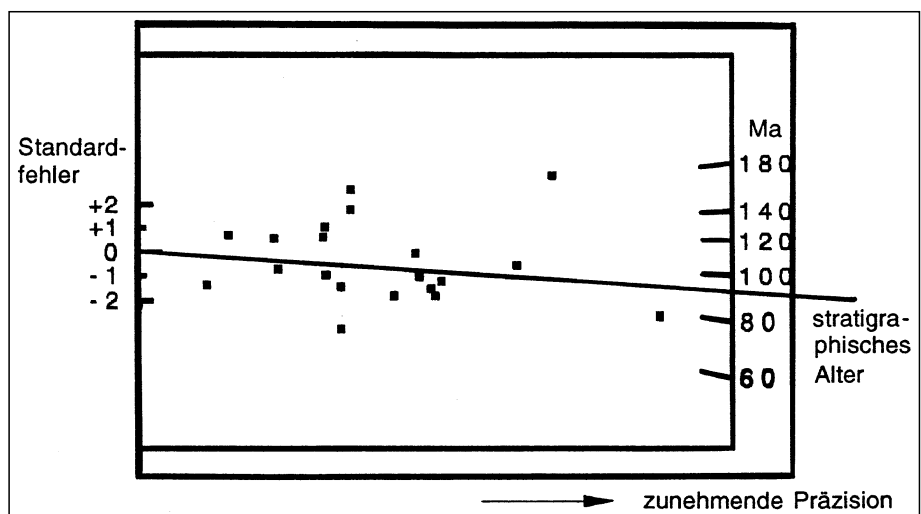


Abb. 14.
Apatit-Spaltspurenalter einer mittelkretazischen Flyschprobe von der Gornja.

nal korreliert und durch das Schichtprofil ins Hangende bis zu ihrem Aussetzen verfolgt werden.

Der „klare Satteldolomit“ wurde wahrscheinlich im unteren Jura gebildet und verfüllte ein Kluftsystem, das durch tektonische Aktivität infolge der Tethysöffnung entstanden war. Die Bildungstemperaturen des Zements weisen auf einen hohen Wärmeﬂuß und den hydrothermalen Charakter des Satteldolomits hin.

Trotz orogener Unruhen während des Malm und der Kreide erfolgte keine nachweisbare karbonatische Zementation der vermutlich neugebildeten Kluftporosität. Der „zonierte Blockkalzit“ sowie die übrigen drei Zementgenerationen verschlossen wahrscheinlich erst im Zeit-

raum von Ober-Oligozän bis Mittel-Miozän, vor der schnellen Hebung der Karawanken im Ober-Miozän, die jeweils neugebildeten Kluftsysteme.

Die Formationswässer durchströmten unter Lösung von Salzen und Karbonat infolge der fortschreitenden Hebung der Zentralalpen zwischen Ober-Oligozän und Mittel-Miozän verschiedene aufgeheizte Gesteinsschichten.

Entgasung von CO₂ führte vermutlich zur Übersättigung und zur Fällung der komplexen Abfolge der Karbonatzemente.

Der Aufstieg der Formationswässer in den kalkalpinen Einheiten wurde wahrscheinlich durch eine wiederholte intensive tektonische Kluftbildung ausgelöst.

4. Die obertriassische Vererzung

4.1. Einführung

Die historische Entwicklung der Vorstellungen zur Genese der Pb-Zn-Lagerstätten der Karawanken als Teil des Drauzuges wird von MAUCHER & SCHNEIDER (1957), FRIEDRICH (1968) und HEIN (1986) dargestellt. Die Theorie einer syngenetischen oder syndementären Anlage mit später komplexer Umbildung der Drauzug-Vererzung wurde zwischenzeitlich als „Lehrmeinung“ (TOLLMANN, 1977) angesehen. Folgende Beobachtungen werden für diese Deutung herangezogen:

- Die Existenz sedimentärer Strukturen, insbesondere der „Erzrhythmite“ (z.B. SCHULZ, 1968).
- Die überwiegend stratiforme Anlage der Erzkörper (z.B. ZORC, 1955).
- Die fazielle und paläogeographische Bindung der Erzkörper (z.B. SCHNEIDER et al., 1975).
- Die auf triassisches Meerwassersulfat hindeutende Isotopenzusammensetzung des Erzsulfids (z.B. SCHROLL & WEDEPOHL, 1972).
- Die Elementverteilung der Seltenerdelemente in Fluoriten (z.B. SCHNEIDER, 1954).
- Die auf niedrige Bildungstemperaturen hindeutende Spurenelementgehalte von Zinkblende und Bleiglanz (z.B. MÖLLER et al., 1983).

Demgegenüber wird in jüngerer Zeit wieder eine interne Bildung der Vererzung postuliert. Folgende Hinweise werden von ZEEH (1990) angeführt:

- Die unterschiedlichen Bleisotopenverhältnisse in Karbonatgestein und Erzblei (z.B. nach KÖPPEL, 1983).
- Die Bildung erster Vererzungen unter Bedingungen der tiefen Versenkungsdiagenese.
- Die hohen Bildungstemperaturen von Karbonatzementen und Fluoriten.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse weisen auf eine interne Platznahme der Vererzung in Hohlräumen hin. Die bisherigen Ergebnisse der früheren Arbeiten werden, unterstützt und ergänzt durch eigene Daten, neu interpretiert. Den bekannten Argumenten wird durch die Charakterisierung einer regional korrelierbaren Abfolge von Zinkblende-Generationen ein neuer Befund hinzugefügt.

4.2. Ergebnisse

4.2.1. Kristallhabitus, Verwachsungsgefüge und Kathodolumineszenz der Minerale der Vererzung

Folgende Minerale wurden in den Erzproben der Karawanken identifiziert:

- Sulfiderze: Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, Markasit, Melnikovit-Pyrit
- Nichtmetallische Erze: Fluorit
- Sulfate: Baryt, Coelestin, Gips
- Quarz
- Erze der Oxidationszone: Smithsonit, Hemimorphit, Wulfenit, Cerussit, Descloizit, Hydrozinkit, Greenockit

Bleiglanz ist in Kristalldurchmessern von 0,1 bis zu mehreren cm entwickelt. Größere Kristallaggregate bilden meist derbe Massen; die Kristalle sind oft intern deformiert. In Mikrit eingebettet kommen reine Würfel bzw. deren Pseudomorphosen (Kalzit/Dolomit) vor. In Internsedimenten sind kleine, angelöste Kristallreste mit Atollstruktur ausgebildet, die einen Kern aus einheitlich lumineszierendem Dolomit umschließen. Ganz vereinzelt kommt Skelettwachstum von Bleiglanz in Schalenblenden vor (Graben/Mezica). Verdrängungen von Bleiglanz nach Pyrit sind häufig zu beobachten. Zinkblendekörner finden sich meist als Einschlüsse in Bleiglanz.

Zinkblendekristalle sind 0,02–5 mm groß und wurden in folgenden Formen beobachtet:

- Feinfaserige einschlußreiche und rotbraun gefärbte Schalenblenden bis 1 cm Mächtigkeit.
- Körnige Zinkblenden als:
 - Disseminierte rundliche Einzelkörner.
 - Nest- oder fleckenartige Anreicherungen.
 - Kristallsäume an Hohlraumgrenzen.
- Abgerissene und verschleppte, in Karbonatzement „schwimmende“, an Stylolithen oder in Klüften konzentrierte Kristall- oder Kristallsaum-Splitter.

Die Kristallgrenzen der Zinkblende sind selten idiomorph sondern meist angerundet. In Kristallsäumen und Aggregaten sind Verzwilligungen die Regel, ebenso wie durch Kathodolumineszenz erkennbare Sektorzonierungen. Kleine (ca. 50–80 µm) Zinkblendekörner enthalten oft reichlich feinste Einschlüsse. Große (>0,5 mm), klare Zinkblendekristalle sind selten mit Pyrit, noch seltener mit Bleiglanz verwachsen. Die CL ist extrem vielfältig und wird in Kapitel 4.2.6. im Zusammenhang mit der geochemischen Zusammensetzung detailliert beschrieben. Die Zinkblendetypen wurden nach ihrer jeweils auffälligsten optischen Eigenschaft in der folgenden relativen Abfolge benannt (siehe auch KUHLEMANN et al., 1992): „klein“ – „Schalenblende“ – „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ – „klar“ – „braun“ – „gelb“.

Pyrit kommt überwiegend in Form mm-mächtiger Krusten oder cm-mächtiger, derber Massen, daneben auch in Form schwammartiger oder schlieriger xenomorpher Anreicherungen vor. Ca. 20 µm große Framboide sind in

Sedimenten lagunärer Fazies verbreitet. Einschlüsse in größerem Pyrit (>0,1 mm) bestehen überwiegend aus Zinkblende.

Markasit und Melnikovit-Pyrit wurden nur vereinzelt gefunden. Markasit ist oft mit Pyrit verwachsen. Melnikovit bildet dünne Säume an Lithoklasten oder Fossilresten, enthält Einschlüsse aus Karbonat und ist meist von Pyrit überwachsen.

Fluorit kommt in Form klarer Würfel von 0,1–3 mm Durchmesser, teilweise mit Durchkreuzungszwillingen, oder als bräunliche, Karbonat verdrängende derbe Masse vor. Im letzteren Fall ist Fluorit intensiv pigmentiert und enthält reichlich Karbonateinschlüsse. Vereinzelt wurden Pseudomorphosen von „korrosivem Blockkalzit“ nach Fluorit beobachtet. Fluorit zeigt tief dunkelviolettblaue CL, die etwa für 1 bis 10 Sekunden anhält. Die Leuchtzeiten der Fluorite sind in Proben aus Windisch Bleiberg im Vergleich zu denen vom Obirgebiet und insbesondere denen aus Mezica deutlich länger, so daß ein Ost-West-Trend festzustellen ist. Durch den Kathodenstrahl wird Fluorit irreversibel dunkelblau bis violett verfärbt, wobei in idiomorphen Kristallen eine feine Zonierung, in derben Massen eine Pigmentierung erkennbar wird. Verwachsungen mit anderen Mineralen wurden nicht beobachtet.

Baryt ist häufig in Form halbkugelförmiger Verwachsungen von etwa 1 cm Durchmesser an Hohlraumgrenzen kristallisiert. Vollständige Ausfüllungen von Hohlräumen zeigen eine fächerartige, blättrige Struktur. Seltener finden sich feine Barytnadeln in Mikrit eingebettet. In größeren Aggregaten sind gelegentlich Spuren von Bleiglanz eingeschlossen. Baryt zeigt dunkelgraublaue CL, die rasch in tief dunkelbraune CL übergeht. Die längsten Leuchtzeiten der dunkelblaugrauen CL treten bei Proben vom Obir auf und betragen einige Sekunden.

Coelestin (einzelner Haldenfund aus der unteren bis mittleren Wetterstein-Formation; zur Verfügung gestellt von J. MÖRTL; siehe auch NIEDERMAYR et al., 1989) ist als bläuliche, blockig-spätige, einschlußfreie Füllung in Klüften und Hohlräumen des Dolomikrits ausgebildet. Die Kristalle weisen bis zu 5 mm Durchmesser auf. Coelestin zeigt tief dunkelblaue CL, die für wenige Sekunden anhält.

Gips ist in Form derber, nadeliger, trüber Aggregate als Kluft- und Hohlraumfüllung in bituminösen Dolomiten ausgebildet. Die CL ist dunkelbraun. Unter dem Kathodenstrahl trüben sich die ca. 0,5 mm langen Gipskristalle durch die Erwärmung irreversibel. Pseudomorphosen von Kalzit nach einzelnen Gipsnadeln und nadeligen Aggregaten sind in Mezica gelegentlich zu beobachten.

Quarz wurde als xenomorphe, einschlußfreie Hohlraumfüllung mit einer Kristallgröße bis 2 mm und als Verdrängung in „korrosivem Blockkalzit“ beobachtet. Die CL ist tief dunkelbraun.

Smithsonit erscheint in Hohlräumen wachstartig dunkelbraun und bildet in größeren Hohlräumen eine glas-kopffartige Oberfläche. Kleinere Hohlräume (<5 mm) sind meist vollständig verfüllt. Die einschlußfreien, klaren Kristalle von bis zu 5 mm Durchmesser zeigen sattelförmig gekrümmte Kristallflächen und löschen schwach bis stark undulös aus. Meist verfüllt Smithsonit feine (<1 mm) bis feinste Klüfte (10–100 µm) oder verdrängt ältere Zemente und Sediment. Derartige Verdrängungen erscheinen im Dünnschliff milchig-grau. Die CL trüber Kristalle ist kräftig blau, vermischt mit Dolomiteinschlüssen rosa bis pinkfarben; die CL klarer Kristalle ist dunkelblau. Bildungen von Smithsonit sind oft mit intensiven Korrosionserscheinungen wie z. B. eng gescharten, spaltenartig in Mikrit greifenden Hohlraumstrukturen verbunden. Smithsonit ist gelegentlich mit Hemimorphit verwachsen.

Hemimorphit kommt meist in Form xenomorpher, trüber bis schmutziger Aggregate als Verdrängung von Karbonatsediment oder in feinen Klüften vor. Klare idiomorphe Kristalle in Hohlräumen oder größeren Klüften bilden, ähnlich wie Baryt, fächer- und halbkugelförmige Aggregate von etwa 1–2 mm Durchmesser. Die CL ist dunkelbraun.

Wulfenit bildet oft, Karbonat verdrängend, derbe, unregelmäßige Aggregate oder Säume um Bleiglanz. Eine auffällige, dendritenartige Wuchsform xenomorpher Wulfenits findet sich auf den Kristallgrenzen, Spaltissen und Zwillingslamellen von „einheitlichem Blockkalzit“. An Hohlraumgrenzen frei kristallisierte Wulfenite sind mit typischem, tafelförmigem Habitus bis zu 30 mm Durchmesser entwickelt. Die Kristalle sind im Handstück gelblich, grünlich, gelbrot, rotbraun bis zu schwarzbraun gefärbt. Wulfenit hat eine dunkelgelbbraune, der spät gebildeten Zinkblende ähnliche CL.

Cerussit bildet meist unregelmäßige Aggregate um Bleiglanz. Trübe Kristalle zeigen graublaue CL, klare idiomorphe Kristalle bis zu 10 mm Größe zeigen tiefdunkelblaue CL.

Hydrozinkit findet sich als Anflug oder als botryoidale Kruste auf verschiedensten Oberflächen, als Anwitterung von Zinkblendekörnern oder als erdige Masse in porösen, verwitterten Karbonaten. Trübe Kristalle zeigen leuchtend hellblaue CL, klare Krusten dunkelblaue CL.

Descloizit bildet stark reflektierende, braune Kristallüberzüge auf Karbonatgestein.

Greenockit bildet gelbgrüne Anflüge auf Kuft- und Verwitterungsflächen von vererzten Karbonatgesteinspartien.

4.2.2. Erzgefüge und Form der Erzkörper

Drei Gruppen von Erzgefügen können grundsätzlich unterschieden werden (STRUCL, 1984):

- „Erzrhythmite“ bestehen aus geschichteten, feinkörnigen Karbonatpartikeln und Erzkörnern. Das Karbonat ist dunkler gefärbt als das umgebende hellbraune Gestein. Die Erzkörner sind in einzelnen Lagen mit größeren Karbonatkörnern konzentriert, wobei die Erzkörner zumeist größer sind als die Karbonatkörner. Das Erz besteht überwiegend aus kleinen, teils unregelmäßig geformten Zinkblendekörnern, daneben auch aus kleinen Bleiglanzkörnern, die häufig Atollstrukturen um Dolomitmikrit bilden. Diese Erze bilden einen verschwindend geringen Anteil am Erzinhalt der Karawanken. Sie wurden fast nur im Revier Graben in Mezica gefunden, kommen aber im nicht begangenen Zentralrevier (mündl. Mitt. I. STRUCL, 1993) ähnlich häufig vor. Die „Erzrhythmite“ verfüllen Hohlräume und bilden manchmal geopetale Gefüge einer Art, die von PARK & AMSTUTZ (1968) als „cut and fill channels“ bezeichnet wurden. Im Haldenmaterial am Südobir (Fladung) kommen „Erzrhythmite“ ebenfalls häufig vor.
- Erzbrekzien bestehen meist aus einer Matrix aus Bleiglanz, die in geringem Maße mit Pyrit und Zinkblende verwachsen ist. Die Komponenten bestehen aus eckigen Karbonatgesteinsstücken, die manchmal randlich mit disseminierten Zinkblendekörnern vererzt sind. Dieser Erzgefügetyp hatte in Mezica durch seinen hohen Erzgehalt (>10 %) eine große wirtschaftliche Bedeutung. Er kommt in Mezica häufiger, in den übrigen

Karawanken nur ausnahmsweise vor. Ein weiterer Typ von Erzbrekzien besteht aus einer Matrix aus tektonisch durchbewegtem Material der karnischen Schiefer und Karbonatkomponenten, die disseminierte Zinkblendekörner und Kluftfüllungen aus Bleiglanz enthalten.

- „Metasomatische Erze“ (im Sinne von STRUCL, 1984; Abb. 15) sind hier sehr vielgestaltig ausgebildet und als Gefügetyp bei weitem vorherrschend. Am häufigsten kommen richtungslose Aggregate von Bleiglanz und Pyrit und unregelmäßige massive Verdrängungen von Karbonat durch Fluorit vor. Krusten oder Aggregate von Zinkblenden sind entlang von Hohlraumgrenzen verschiedenster Art orientiert und greifen vom Hohlraumrand in das Karbonat über. Unstrukturierte Gefügebereiche ohne erkennbare Porosität wie z.B. Mikrit enthalten disseminierte Zinkblendekörner.

In den Lokalitäten Luskacevo (Mezica) und Fladung (Südbir) kommen in hohlraumfüllendem Karbonatzement „schwimmende“ Krusten von Pyrit und Bleiglanz (Luskacevo) und von Zinkblenden (Fladung; ausschließlich Typ „braun“, siehe Kap. 4.2.6.; vergl. Tafel 2, Abb. 5) vor. Sie weisen zum Teil einen konstanten Abstand von etwa 5 mm zum ehemaligen Hohlraumrand auf. Die Karbonatzemente zwischen den Zinkblendekrusten sind weitgehend durch „zonierten Blockkalzit“ überprägt, der auch das Innere der Resthohlräume verfüllt. Der ursprüngliche Karbonatzement ist zum Teil als radialaxial-fibröser Kalzit und als Hundezahn-Zement anzusprechen, wobei diese vor der letztlichen Überprägung noch von einer Dolomitierungsphase unklarer Stellung betroffen waren (Abb. 16).

Die Korngrenzen zeigen aber bei den meisten Proben deutlich, daß auch die Zinkblendekrusten unter den radialaxial-fibrösen Kalzitkrusten erst nach diesen durch Verdrängung des Mikrits gebildet wurden. Die Verdrängung betraf überwiegend das mikritische Nebengestein, während die radialaxial-fibrösen Kalzitkristalle nur randlich angegriffen wurden (Abb. 17).

Sowohl die Kalzitkrusten als auch die Zinkblendekrusten sind zum Teil durch intensive Lösungserscheinungen gekennzeichnet. Die „schwimmenden“ Zinkblendekrusten enthalten in der Regel Reste von Dolomikrit oder „kla-

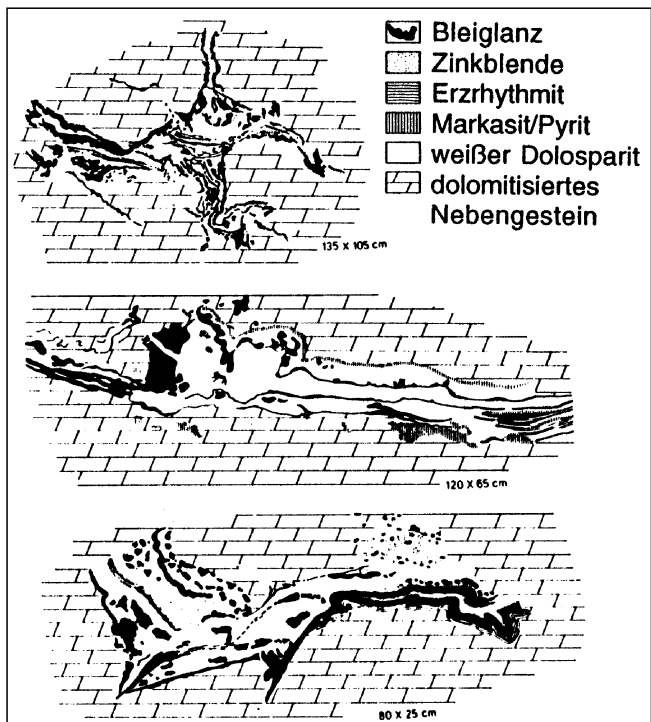


Abb. 15.
Gefügebeispiel metasomatischer Erzstrukturen im Revier Navrsik/Mezica (aus STRUCL, 1984).

rem Satteldolomit“, aber auch Spuren älterer Zinkblenden und Fluorit. Die Bleiglanzkruste einer Probe aus Luskacevo (Mezica) ist von Klüften durchschnitten, die im inneren Teil der Kruste noch von unverändertem „klarem Satteldolomit“ verfüllt sind, während dieser Zement im äußeren Bereich der Bleiglanzkruste durch „zonierten Blockkalzit“ ersetzt ist. Einige Zinkblendekrusten aus Fladung enthalten feine unterbrochene Bänder aus Silikat und einschlußreichen Eisensulfidkörnchen, die Stylolithen ähneln und in den Kristallen verlaufen.

Häufiger als derartige „Scheinabfolgen“ von Erz- und Kalzitkrusten sind echte Abfolgen von Erz- und Gangart in Hohlräumen, wie z.B. Pyrit – Zinkblende – Karbonat-

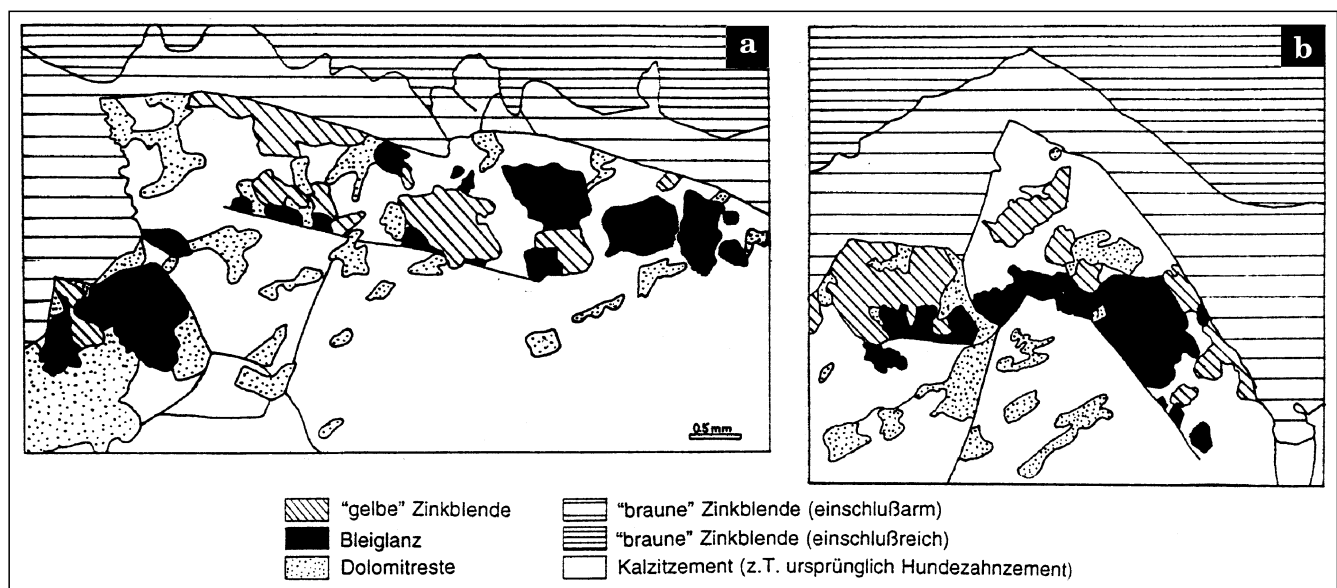


Abb. 16.
„Braune“ Zinkblendekruste aus Fladung/Obir (LDI10-7), die eine Kruste aus radial fibrösem Kalzit und Hundezahn-Zement überwachsen hat. Zwischen den Krusten ist später eine selektive Verdrängung durch Bleiglanz und „gelbe“ Zinkblende der zweiten Vererzungsphase erfolgt.

Abb. 17.
Zinkblendekruste der Typen „rot“ – „dunkelblau“ – „braun“ aus Fladung/Obir (LDI21), die selektiv mikritisches Nebengestein verdrängt und radialial-fibrösen Kalzit meist umwachsen hat. An anderer Stelle im selben Schliff ist eine geschlossene Kruste aus radialial-fibrösem Kalzit von „brauner“ Zinkblende überkrustet.

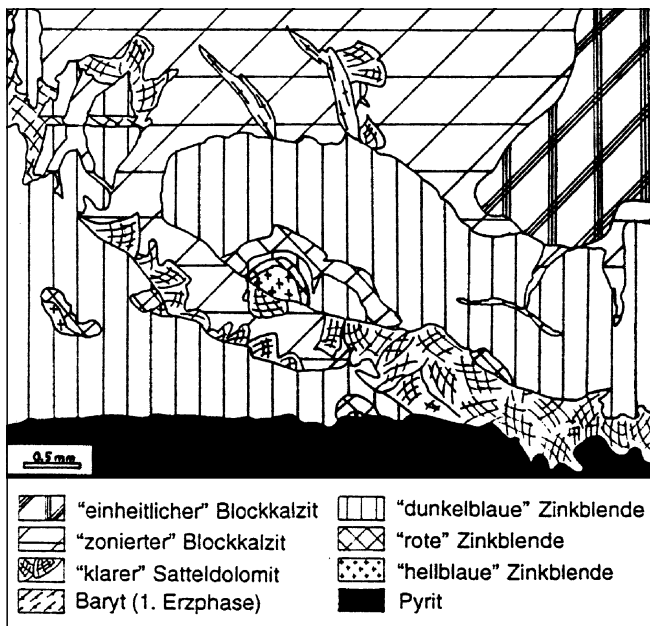
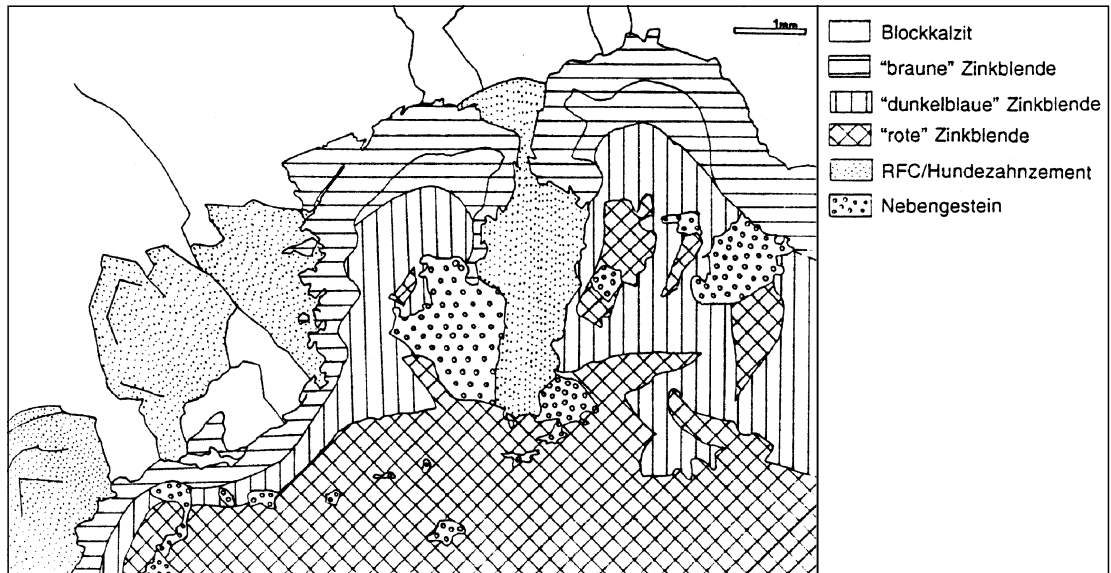
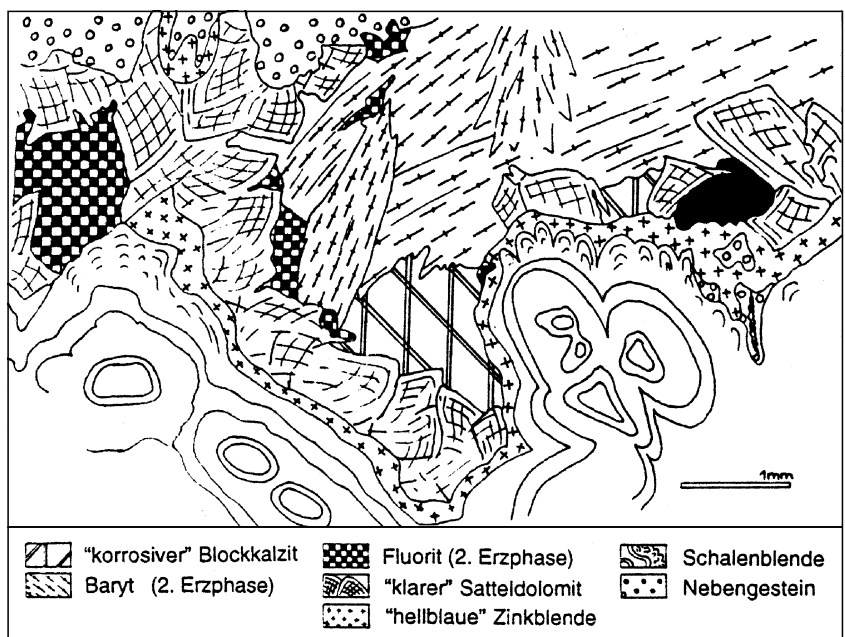


Abb. 18.
Gefüge einer Probe aus Luskacevo/Mesica (LOC01-2) mit der Paragenese Pyrit – Zinkblenden des Typs „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ – (Spuren von Fluorit) – Baryt – „klarer Satteldolomit“ – „zonierter Blockkalzit“ – „einheitlicher Blockkalzit“.

Abb. 19.
Gefüge einer Probe aus Windisch Bleiberg (LBb07-4) mit der Paragenese: (Spuren von Pyrit) – „Schalenblende“ – „hellblaue“ Zinkblende – „klarer Satteldolomit“ – Fluorit – Baryt – „korrosiver Blockkalzit“.



zement, Zinkblende – Bleiglanz – Baryt, oder Zinkblende – Fluorit – Baryt (Abb. 18 und 19). Diese Krusten und Hohlraumfüllungen wachsen in der Regel auf Mikrit mit disseminierten Zinkblendekörnern auf. Derartige Abfolgen wurden von FONTBOTÉ (1981) und FONTBOTÉ & AMSTUTZ (1981) als „diagenetische Kristallisationsrhythmite“ bezeichnet.

Die im Bergbau Mezica beprobten Erzkörper sind überwiegend von irregulärer räumlicher Gestalt (Abb. 20) und enthalten stark wechselnde Anteile von Bleiglanz, Zinkblende, daneben auch Eisensulfid in metasomatischen Gefügen.

Ein stratiformer Erzkörper von etwa 5 m Mächtigkeit im Revier Srednja Cona ist überwiegend durch unregelmäßige Anreicherungen von Zinkblendekörnern und -krusten gekennzeichnet.

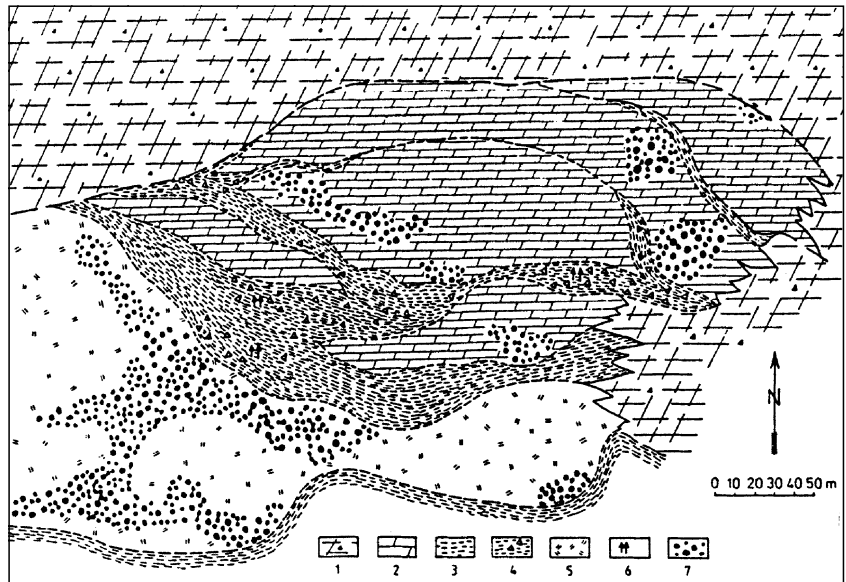
Streng kluftgebundene, diskordante Erzkörper mit vorherrschend nördlichem Streichen („Union-System“, STRUCL, 1984) bestehen fast ausschließlich aus Bleiglanz.

Im Revier Graben kommen im Bereich des verzerrten Riffdolomits alle Gefügetypen vor. Die Erzkörper haben irreguläre Gestalt (Abb. 20).

Abb. 20.

Vererzung von Rifffolomit und Dolomit benachbarter lagunärer Fazies im Revier Graben/Mezica (aus STRUCL, 1984).

1 = bituminöser Dolomit; 2 = lagunärer vererzter Dolomit; 3 = Tonstein; 4 = tonig-dolomitische Brekzie; 5. dolomitierter Rifffalk; 6 = Gips und Anhydrit; 7 = Pb-Zn-Mineralisation.



4.2.3. Relative Abfolge der Minerale innerhalb der Zementstratigraphie

Erste Bildungen von feinen, im Karbonatsediment verteilten Barytnadeln und Anhydrit- oder Gipsnadeln, meist jedoch nur deren Pseudomorphosen aus Kalzit, sind frühdiagenetisch durch Evaporation entstanden. Pyrit-framboide bildeten sich bei zunehmender Tiefe infolge der bakteriellen Meerwassersulfatreduktion über mehrere metastabile Mineralphasen (SWEENEY & KAPLAN, 1973).

Die Wertmetall-Vererzung kann mit Hilfe der Zementstratigraphie in mehrere Phasen unterteilt werden, von denen nur die ersten beiden Phasen quantitativ bedeutend sind. Die erste, zinkbetonte Vererzungsphase setzte nach der flachen Versenkungsdiagenese, d.h. nach der Bildung des „replacement dolomite“ ein. Die Abfolge der Zinkblendetypen „klein“ bis „braun“ kommt nur in dieser ersten Vererzungsphase vor. Lokal wurde vor Zinkblende des Typs „hellblau“ oder

	Zementation	Vererzung	
<div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);"> zunehmende Versenkung ↓ Flache Versenkungsdiagenese ↓ zunehmende Versenkung ↓ Tiefe Versenkungsdiagenese ↓ Hebung </div>	Frühdiagenetische Zementation	CaSO ₄ , BaSO ₄ , FeS ₂	
	Radialfibröser Kalzit		
	Hundezahn-Zement		
	„replacement dolomite“		
	Umkristallisierung	ZnS („klein“), FeS ₂ , ZnS („Schalenblende-hellblau-rot-dunkelblau-braun“) FeS ₂ , PbS , CaF ₂ , BaSO ₄	
	Klarer Satteldolomit		
	Zonierter Blockkalzit	 ?ZnS („gelb“), FeS ₂ , PbS , ZnS („gelb“), CaF ₂ , BaSO ₄	
	Wolkiger Satteldolomit		
	Korrosiver Blockkalzit	 CaF ₂ , ZnS („gelb“)	
	Ersetzender Blockkalzit	 SiO ₂ , ZnS („gelb“)	
	Smithsonit	 CaSO ₄ , SrSO ₄ Hemimorphit, Wulfenit Cerussit, Descloizit, Hydrozinkit, Greenockit	

Abb. 21.

Paragenetische Abfolge der Erzminerale innerhalb der Zementstratigraphie.

„Schalenblende“ Eisensulfid gebildet (z.B. in Luskacevo/Mezica; Abb. 19). Typ „klein“ wurde nur in Proben gefunden, die keine frühe Pyritphase enthielten. Deshalb ist nicht klar, ob diese frühe Pyritphase in die relative Abfolge der Zinkblende-Generationen lokal zwischen den Typen „klein“ und „Schalenblende“ eingeschaltet ist.

Der Abfolge der Zinkblendetypen „klein“ bis „braun“ folgt Melnikovit, Pyrit/Markasit, Bleiglanz, Fluorit und Baryt.

Die zweite, bleibetonte Phase wurde nach dem „klaren Satteldolomit“ gebildet. Die Abfolge Pyrit – Bleiglanz – „gelbe“ Zinkblende – Fluorit – Baryt kann klar belegt werden (z.B. Windisch Bleiberg, Abb. 19).

„Gelbe“ Zinkblende ist wahrscheinlich zusätzlich vor Pyrit gebildet worden. Zwischen dem „zonierten Blockkalzit“ und dem „einheitlichen Blockkalzit“ wurden nur Spuren von Erz oder Gangart gebildet.

Die Mineralneubildung in der Oxidationszone, nach der Heraushebung des Gebirgskörpers, hat lokal größere Bedeutung. Die Bildung von Hemimorphit, Wulfenit und Smithsonit erfolgte zuerst, während Cerussit danach und Hydrozinkit und Greenockit als jüngste Bildungen entstanden. Wulfenit und Smithsonit wurden jedoch offensichtlich wiederholt gebildet; ein Stück aus dem geschlossenen zentralen Minenbereich von Mezica (Probe von U. HERLEC, Ljubljana) zeigt z. B. zwei Generationen von Wulfenit, die durch einen intrinsisch lumineszierenden Blockkalzit getrennt werden.

4.2.4. Regionale Verteilung der Erz- und Gangartminerale

Die Vererzungen der Karawanken können drei zusammenhängenden Bereichen zugeordnet werden (Abb. 22):

- **Mezica** – vom Urslja Gora bis zu den Nordwesthängen der Petzen.
- **Obir** – von den Nordhängen der Oistra bis zum Hoch-obir.
- **Windisch Bleiberg** – vom Singerberg zu den Südosthängen des Rabenbergs.

Im Bereich von Mezica findet sich nur wenig Fluorit (Luskacevo) und Baryt (Srednja cona) in zinkbetonten Vererzungen. Im Bereich des Obir kann im Südwestteil sehr viel Fluorit in einer stark zinkbetonten Vererzung beobachtet werden. Sehr viel Baryt begleitet die bleibetonte Vererzung nördlich davon. Eine ähnliche Verteilung ist auch in Windisch Bleiberg zu beobachten, wobei aber der Fluorit zurücktritt (Abb. 23 a-f).

Erze der Oxidationszone, meist Smithsonit, sind im nördlichen Teil der Karawanken in meist dolomitischen Bereichen zu beobachten, die vorwiegend mit Bleiglanz vererzt sind.

Die Unterscheidung von Erzvorkommen mit Zink- oder Bleivormacht konnte, von Mezica abgesehen, nur anhand des Haldenmaterials grob abgeschätzt werden. Durch die mögliche selektive Entnahme von Bleiglanz im Verlauf des Abbaus könnte sich die Zusammensetzung der Halden von der der ehemaligen Erzkörper stark unterscheiden.

Die große Variabilität und Heterogenität der Mineralvorkommen, der Mineralhäufigkeiten und der Zinkblendetypen findet sich nicht nur im großen Maßstab der Minenbezirke, sondern auch in kleineren Maßstäben wie benachbarten Erzkörpern und auch innerhalb von Erzkörpern bis zu Handstückgröße.

Beziehungen zwischen der Lithofazies des Karbonatgesteins und der Ausbildung der Vererzung sind anhand des Haldenmaterials nur teilweise auszumachen. So herrschen vererzte Karbonate inter- bis supratidaler Fazies zwar vor, doch gibt es auch reichlich vererzte Karbonate subtidaler Fazies. Diese sind allerdings häufig brekziiert oder enthalten sekundäre Lösungshohlräume. In Mezica sind Kalk- sowie Dolomitgesteine gleichermaßen vererzt, während in den übrigen Karawanken überwiegend Kalke vererzt sind. Die meisten vererzten Kalke weisen jedoch Spuren von Dolomitisierung auf.

4.2.5. Verbreitung der Minerale im Schichtprofil

Die schichtgebundenen Erzkörper befinden sich, wie in der Einleitung erwähnt, in bestimmten stratigraphischen Positionen. Von den tiefsten Erzkörpern der Wetterstein-Formation bis zu den höchsten Raibler Schichten konnten keine systematischen Unterschiede bezüglich bestimmter Mineralvorkommen, Bleiglanz- oder Zinkblendeformacht oder Vorkommen der verschiedenen Mineralisationsphasen festgestellt werden. Die Variabilität ist innerhalb der einzelnen Erzkörper sehr ausgeprägt; ein systematischer Hintergrund der Veränderlichkeit ist nicht erkennbar.

Die Anreicherung vor allem von Bleiglanz der zweiten Mineralisationsphase in der Nähe großer, meist subvertikaler Störungen ist in der Mine von Mezica dagegen offensichtlich. Im Bereich dieser diskordanten Erzkörper kommen jedoch auch Mineralbildungen der ersten Phase vor.

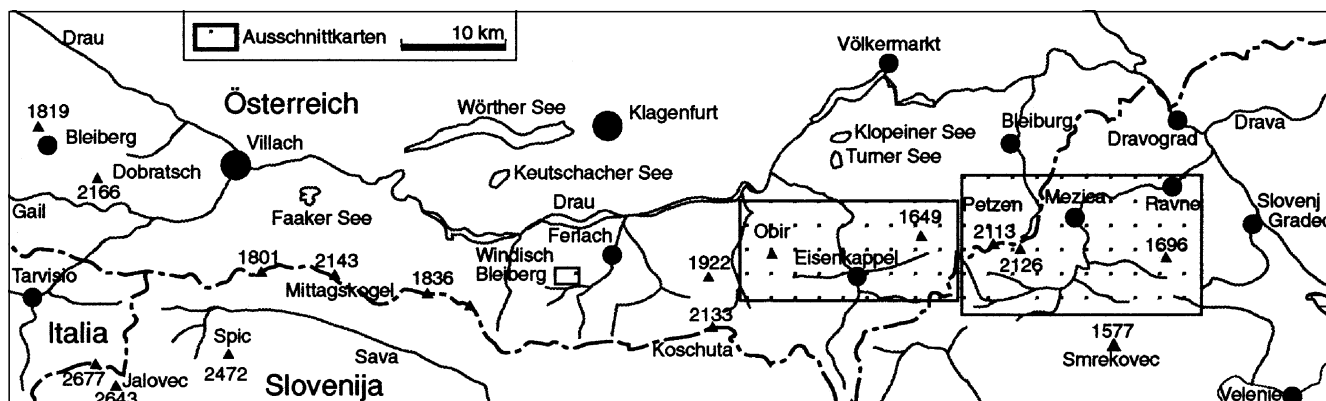
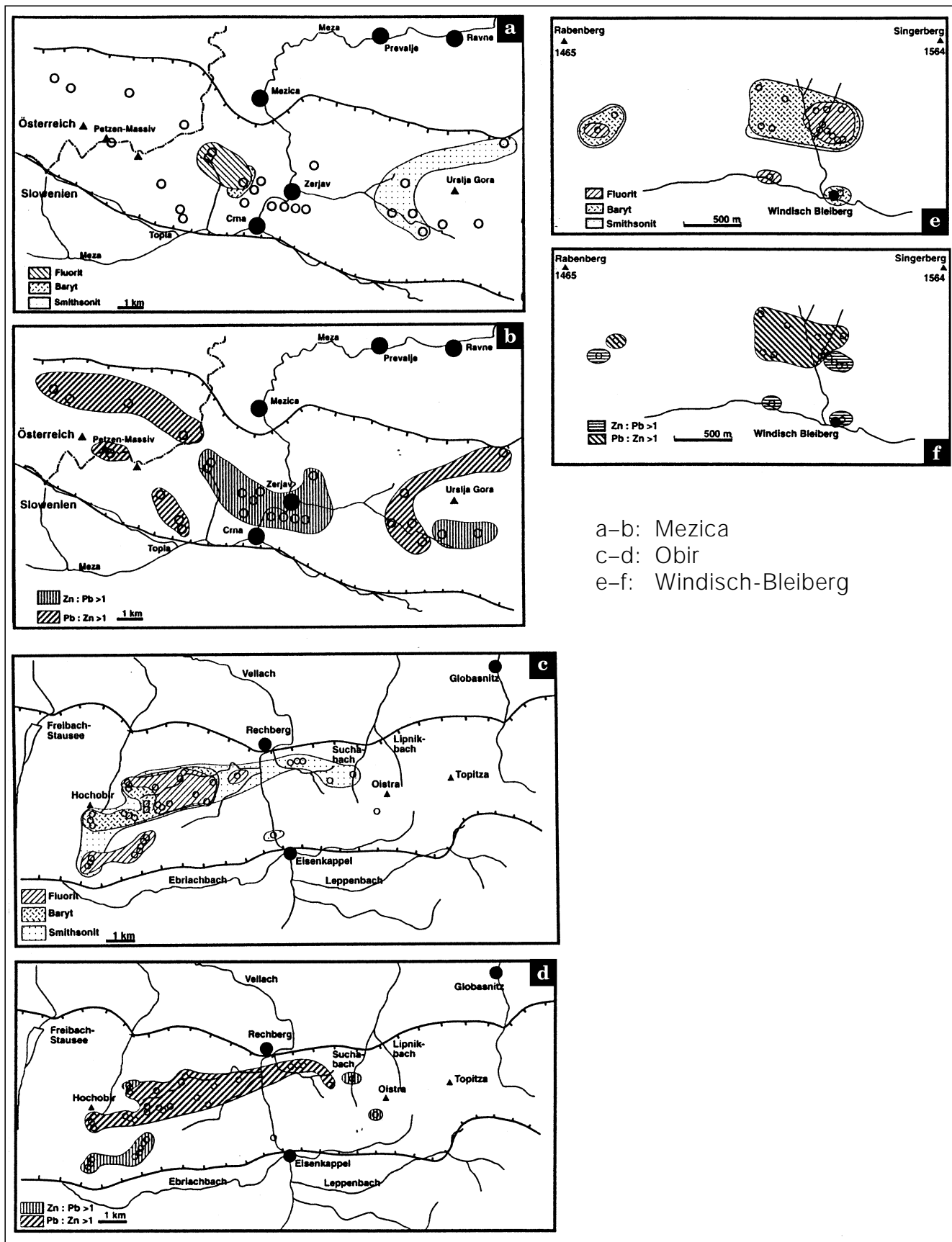


Abb. 22.
Lage der drei zusammenhängenden Bereiche der Vererzungen.



a-b: Meztica
c-d: Obir
e-f: Windisch-Bleiberg

Abb. 23.
Regionale Verteilung der Vorkommen von Fluorit, Baryt und Smithsonit sowie der Vormacht von Bleiglanz oder Zinkblende.
Spurenhafte Vorkommen der jeweiligen Einzelminerale wurde nicht berücksichtigt.

Vererzungen in postkarnischen Karbonaten sind in der Literatur strittig. Mögliche Vorkommen von Erzspreuen sind

aber zur Abschätzung der maximalen stratigraphischen Reichweite der Vererzungen von besonderem Interesse.

□ Kotlje (nördlich Urslja Gora)

In hellen Dolomikriten und partiell kalkigen Dolomiten finden sich überwiegend Bleiglanz und Zinkblende der ersten Vererzungsphase. Der Zinkblendetyp „braun“ ist vorherrschend, aber auch kleine Körner der Typen „hellblau“ und „dunkelblau“ sowie vereinzelt auch „rot“ kommen vor. Ein Teil des Bleiglanzes gehört der zweiten Vererzungsphase an. Smithsonit ist häufig, Hemimorphit und Cerussit sind seltener vorhanden. Das Gestein wurde teilweise brekziiert und war nach der ersten Vererzungsphase von starker sekundärer Lösung betroffen. Größere Hohlräume wurden weitgehend von relativ großen, zonierten Kristallen des „klaren Satteldolomits“ verfüllt. Die Lithofazies ist der der Wetterstein-Formation ähnlich.

Nach ZORC (1955) sowie nach REBEK (1967) ist dieses Vorkommen in den höheren Teil des Hauptdolomits zu stellen. Die Zweifel an dieser Einstufung konnten bis heute nicht ausgeräumt werden (mündl. Mitt. M. PUNGARTNIK und I. STRUCL, 1991). Die bis 1 mm großen, deutlich zonierte ausgebildeten Kristalle des „klaren Satteldolomits“ sprechen gegen eine Stellung im oberen Nor, da die Satteldolomitkristalle im untersuchten Profil des norischen Hauptdolomits und den im folgenden angeführten vererzten Proben viel kleiner sind (ca. 0,1–0,2 mm). Es wird hier deshalb eine Einstufung in die Wetterstein-Formation als wahrscheinlich angesehen.

□ Mocivnik (SW Urslja Gora)

In einer braunen Dolomimbrekzie mit 1–2 cm großen, hellgrauen, umkristallisierten, ooidreichen Dolomitkomponenten kommt Bleiglanz in Zwickelporen und in den Komponenten vor. Die Mineralisation ist weitgehend der ersten, untergeordnet auch der zweiten Vererzungsphase zuzurechnen. Daneben kommt auch etwas Zinkblende des Typs „dunkelblau“ vor. Die Brekzierung erfolgte nach der Ausfällung des „klaren Satteldolomits“ und steht vielleicht in Zusammenhang mit der Bildung des „wolkigen Satteldolomits“, der diese sekundäre Porosität verschließt und die mylonitisierte Dolomitmatrix teilweise verdrängt. Diskordante Klüfte sind mit Smithsonit verfüllt. Die Lokalität befindet sich im Grenzbereich tektonisch stark gestörter, schwach vererzter, dunkelbrauner Subtidalkalke der 3. Raibler Karbonatserie und brauner Dolomite der unteren Hauptdolomit-Formation. Nach PUNGARTNIK et al. (1982) kommen vor allem an der Basis des Hauptdolo-

mits oolithische Dolomite vor. Dieses Vorkommen könnte deshalb in den Grenzbereich Raibler Schichten/Hauptdolomit fallen.

□ Pluscha/Suchatal (NW der Oistra)

In ungeschichtetem braunem, stark bituminösem Dolomit wurden in Klüften trübe, sehr unregelmäßig begrenzte, stark oxidierte Kristalle von Zinkblende des Typs „dunkelblau“ aus der ersten Vererzungsphase gefunden. Smithsonit verfüllt feine Klüfte oder überprägt partiell Dolomit. In diesem Dolomit sowie im wenige Profilmeter entfernten hellen Dolomit-Loferit kommt grober Pyrit, weitgehend oxidiert, in Fensterporen und in etwa schichtparallelen Klüften vor. Der braune Dolomit ist nach REBEK (1967) in den unteren Hauptdolomit, heller Dolomit in den mittleren bis oberen Hauptdolomit zu stellen. Die Abfolge ist offenbar tektonisch zusammengefügt worden; eine bedeutende Störung mit aufgeschleppten Raibler „Schiefern“ befindet sich etwa 10 m vom Erzfund entfernt. Die Gesteine der hier stellenweise tektonisch völlig zerrütteten Abfolge wurden von BAUER (1970) als Nor kartiert.

□ Vellachtal (300 m N Trobawände)

In braunem, bituminösem Dolomit wurden in Klüften Spuren von Smithsonit gefunden. Im näheren Bereich ist keine Vererzung bekannt. Die Dolomite dieses Profils wurden von BAUER (1970) als Nor kartiert.

□ Möchlinger Alpe (Obir)

Diskordante Klüfte und wenige kleine (< 0,5 mm) Lösungsporen in weißem, stark umkristallisiertem grobkörnigem Dolomit sind ausschließlich mit Bleiglanz und nachfolgend mit Baryt vererzt. Die Mineralisation ist vermutlich der zweiten Vererzungsphase zuzuordnen. Eindeutige Schnittlagen mit „klarem Satteldolomit“ fehlen. Entlang netzartig sich kreuzender Stylolithen und feinsten Klüfte verdrängen unregelmäßig begrenzte Bleiglanzkörner vielfach Dolomit. Der tektonisch stark beanspruchte Verband ist durch einen neuen Forstweg aufgeschlossen und zeigt einen komplexen Aufbau (Abb. 24). Die Ruschelzonen im südlichen Teil des Profils enthalten viel klastisches Material aus den Raibler Schichten. Vererzte Proben von Wettersteinkalk und von Kalken der 1. Raibler Karbonatserie sind an der Möchlinger Alpe bei weitem vorherrschend. Sie sind teils blei-, teils zinkbetont und enthalten viel Baryt. Diese Erze unterscheiden sich stark von der bleibetonten Vererzung im körnigen, hellen Dolomit; aus dem Vergleich mit der lithofaziellen Ausbildung norischer Ge-

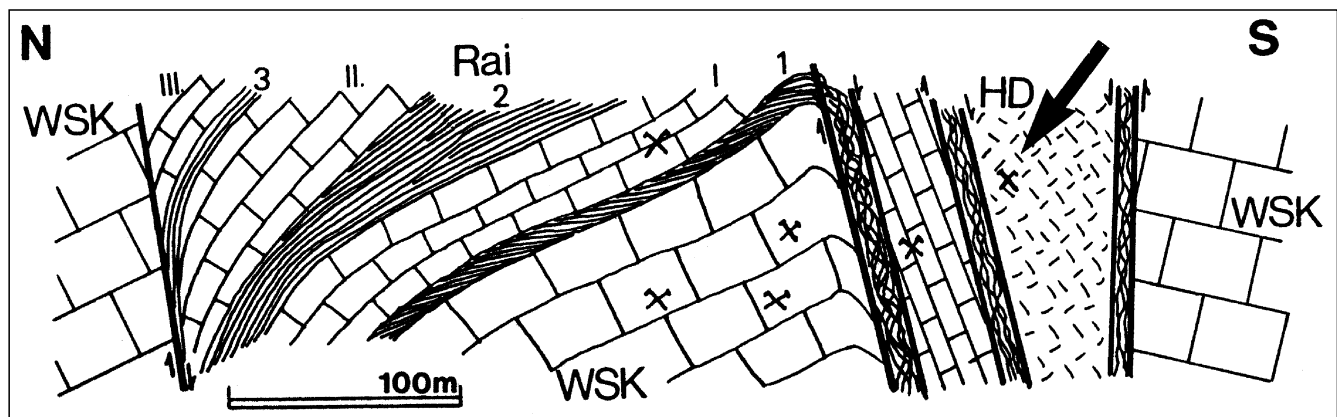


Abb. 24.

Lagerungsverhältnisse am Forstweg zur Möchlinger Alpe. Der Pfeil weist auf die Vererzung im vermuteten Hauptdolomit hin.

WSK = Wetterstein-Kalk, Rai = Raibler Schichten mit Zahlen 1–3 für die klastischen und I–III für die karbonatischen Abfolgen, HD = Hauptdolomit.

steine in der Umgebung wird deshalb geschlossen, daß sich die am weitesten südlich gelegene Vererzung in einer Schuppe des mittleren bis oberen Hauptdolomits befindet (vergl. BAUER, 1970).

4.2.6. Charakteristik, regionale Variabilität und Spurenelementverteilung der Zinkblendegenerationen

Die Zinkblendekörner und Kristallsäume zeigen im Handstück viele Färbungen, meist milchigweiß, hellbraun, hellgrün, gelblich, grünbraun bis dunkelgrün, rotbraun und klar gelb. Die intensivsten Färbungen treten südlich des Obir auf. Im Dünnschliff erscheinen die schwach gefärbten Kristalle meist milchig, dunkelgrüne Kristalle braunviolett und rotbraune Kristalle intensiv gelb bis gelborange. Anhand der Handstückfärbungen oder der Durchlichtfärbung konnte keine relative Abfolge erkannt werden, da die einzig gut anzusprechenden Kristallsäume in den Proben südlich des Obir komplexe, mehrdeutige Gefüge bilden.

Dagegen konnte mit Hilfe von UV-Fluoreszenz und CL eine relative Abfolge innerhalb der Zinkblende-Mineralisation erkannt werden, die in den gesamten Karawanken parallelisierbar ist (Tab. 2).

Die zuerst gebildete Zinkblende des Typs „klein“ ist fast nur am Südobir zu finden, wo die kleinen, trüben, teils unregelmäßig bis eckig geformten, im Handstück grünbraunen Körner schichtparallel in einzelnen Lagen konzentriert sind oder in Schlieren das Karbonatsediment durchziehen.

„Schalenblende“ besteht meist aus mehreren undurchsichtigen Einzellagen, die weiß, grau, gelblich und rötlich bis dunkelbraun gefärbt sind. Manchmal kommen auch dünne Lagen durchsichtiger, körniger Zinkblende innerhalb des Typs „Schalenblende“ vor, die hellblaue, am Südobir und bei Windisch Bleiberg (Erste Raibler Karbonatserie) vereinzelt auch grüne Lumineszenz aufweisen. Grüne Lumineszenz wurde nur in Zusammenhang mit Typ „Schalenblende“ beobachtet.

Typ „hellblau“ wurde meist in Form kleiner bräunlich-trüber, disseminierter Einzelkörner, selten dagegen als Kruste beobachtet. Dieser Typ mineralisierte überwiegend nach, untergeordnet auch vor oder innerhalb Typ „Schalenblende“.

Zinkblende des Typs „rot“ ist aufgrund der relativen Stellung zwischen blau lumineszierenden Zinkblenden durch die rötliche Lumineszenz besonders auffällig. Mehrere Beispiele dieses Typs zeigen, daß man den Begriff „Generation“ nicht zu eng auslegen darf, da die Phase in mehrere Teilphasen zerfallen kann.

So können in mm-mächtigen Zinkblendekrusten des Typs „dunkelblau“, nahe der Basis der groben Kristalle, mehrfach dünne Zonen des Typs „rot“ eingelagert sein. In Einzelkörnern findet man vielfach konzentrische, scharfe Zonierungen des Typs „rot“. Sektorzonierungen vom Typ „rot“ kommen gelegentlich innerhalb von Krusten des Typs „dunkelblau“ vor. Diese Sektoren können in manchen Handstücken (bzw. Dünnschliffen) anhand der intensiven, „flaschengrünen“ bis violetten und in sich zonierten Färbung erkannt werden. Oft sind Kristalle dieses Typs im Handstück jedoch nur schwach und unspezifisch gefärbt, z.B. trübe-bräunlich oder gelblich.

Typ „dunkelblau“ bildet meist klare, im Handstück gelblich oder hellbraun gefärbte Krusten an Hohlraumgrenzen. Die Kristalle weisen meist eine schwache Lumineszenz auf, enthalten aber manchmal feine lamellenartige Zonen mit deutlicher blauer und violetter Lumineszenz.

Typ „klar“ ist sehr selten und wurde nur in Mezica in Form einzelner Kristalle beobachtet. Vermutlich handelt es sich um eine Modifikation vom Typ „dunkelblau“.

Typ „braun“ ist meist in Form großer, gelber bis rotbrauner Einzelkristalle oder Aggregate mit Eisensulfid oder Bleiglanz verwachsen. Am Südobir bildet er auch bis zu 5 mm mächtige rotbraune Krusten.

Typ „gelb“ bildet klare gelbe, manchmal idiomorphe Einzelkristalle im Karbonatzement oder fleckenhafte Aggregate im Mikrit. Er ist relativ gering verbreitet.

Tabelle 2.
Eigenschaften der verschiedenen Zinkblendetypen in der Reihenfolge ihrer Bildung.

Typ	Durchlicht	Fluoreszenz UV-Anregung	Blau-Anregung	Kathodo- lumineszenz	Größe
„klein“	trüb-bräunlich- gelb	bräunlich	rötlich- braun	etwas dunkler als umgebendes Sediment	20–50 µm
„Schalen- blende“	grau-braunrot- gelb	rotbraun- schwarz	schwarz	rotbraun- schwarz, grün	– 10 mm
„hellblau“	trüb-bräunlich	hellblau- hellbraun	grünlich	hellblau- hellbraun	50–200 µm
„rot“	violett-grün gelblich-trüb	rot	orangerot	gelborange- rot	50–200 µm
„dunkel- blau“	klar-gelblich	dunkelblau- dunkelbraun	rötlichgrün	dunkelblau- dunkelbraun	100 µm– 2 mm
„klar“	klar	grünlich, verschiedenfarbig	rötlich	gelblich, ver- schiedenfarbig	0,2–1 mm
„braun“	gelb-gelborange	braun-schwarz- rot-rotbraun	dunkel- braun	braun bis schwarz	0,2–5 mm
„gelb“	klar gelb	dunkelbraun	dunkel- braun	dunkelbraun- rotbraun	100 µm– 2 mm

Eine nahezu vollständige Abfolge der verschiedenen Zinkblendegenerationen wurde in einem Dünnschliff aus dem Revier Graben (Mezica; von S. FAJMUŠ-STRUCL; Tafel 4, Bild 6) mit der Abfolge „klein“ – „Schalenblende“ – „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ – „braun“ gefunden, wobei der Kristallsaum mit den Typen „hellblau“ bis „braun“ Bruchstücke von „Schalenblende“ diskordant überkrustet. Abfolgen der Typen „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ sind als Krusten am Südobir sehr verbreitet, kommen daneben als Krusten sowie als disseminierte zonierte Einzelkörner auch in Mezica vor. Übergänge der Typen „dunkelblau“ – „braun“ sind weit verbreitet.

„Schalenblende“ wurde häufiger im Revier Graben (Mezica) und in Windisch Bleiberg (Erste Raibler Karbonatserie) gefunden. Die Typen „hellblau“ und „dunkelblau“ sind in den meisten Lokalitäten vorhanden. Typ „dunkelblau“ hat mengenmäßig die größte Bedeutung. Auch Typ „braun“ ist weit verbreitet und kommt in blei- und eisenbetonten Erzkörpern gehäuft vor. Typ „rot“ ist besonders südlich des Obir und in einigen Erzkörpern von Mezica, vor allem im Revier Graben, weit verbreitet.

Mit Hilfe von Fluoreszenz und CL erkennt man in Übergangsbereichen von Zinkblendekrusten zum mikritischen Nebengestein mit unterschiedlichem Tongehalt, daß die Größe der Zinkblendekristalle, insbesondere bei disseminierter Vererzungsform, meist kein Kriterium für das relative Alter ist. In feinstkörnigen, relativ tonreichen oder bituminösen Dolomiten sind Kristalle der gleichen Bildungsphase oft um eine Größenordnung kleiner und schlechter kristallisiert als in reinen Kalken. Manchmal endet die Mineralbildung im Stadium feinsten (<10 µm) länglicher Kristallkeime.

Die Untersuchung der Spurenelementverteilung in den verschiedenen Zinkblende-Generationen sollte erstens zeigen, ob ein enger Zusammenhang mit dem Lumineszenzverhalten gegeben ist und auf welche Elemente die charakteristische Lumineszenz zurückzuführen ist. Zweitens sollte geprüft werden, ob die einzelnen Zinkblendetypen sich geochemisch signifikant unterscheiden.

Mit der ICP-Multielementanalyse der Zinkblenden werden insgesamt 35 Elemente erfaßt. Unterhalb oder nur vereinzelt oberhalb der Nachweisgrenze liegen die Konzentrationen von: Mo, Ni, Co, Mn, U, Au, Th, Sb, Bi, V, La, Cr, Ti, Se, Te, Hg und P.

Pb ist oft in Form winziger Bleiglanz-Einschlüsse im Probenmaterial enthalten und kann deshalb nicht ausgewertet werden. Ba und Sr gerieten vereinzelt in Form von Baryt als Verwachsung mit Zinkblende in das Probenmaterial. Einschlüsse flüssiger Form bewirken wahrscheinlich eine sporadische Registrierung von Mg, Na und K. Karbonateinschlüsse treten insbesondere in den Typen „klein“ und „hellblau“ auf, was zu teilweise hohen Anteilen von Ca (bis 40 %) führt.

Für die geochemische Interpretation der Zinkblenden erwiesen sich die Elemente Fe, Ti, As, Ge, Cu und Ag als diskriminativ. Die Variationen der Spurenelementverteilung zeigen, daß die Elemente Fe, Ti und As einerseits sowie die Elemente Cu und Ag andererseits ähnliche Trends aufweisen. Cd zeigt relativ geringe Schwankungen.

Die statistische Auswertung mit F-Test und t-Test (Tab. 3) zeigt, daß lediglich Typ „gelb“ geochemisch nicht signifikant von Typ „hellblau“, „dunkelblau“ und „braun“ verschieden ist. Zudem ist Typ „klein“ nicht signifikant von Typ „braun“ verschieden. Alle übrigen Kombinationen von Zinkblendetypen können zumindest anhand eines Elements statistisch signifikant unterschieden werden.

Hinsichtlich der Verwertbarkeit der Spurenelemente für die Unterscheidung der Zinkblendetypen zeigt sich, daß beim vorliegenden Material Ti am besten, Fe, Cu und As gut, Ag bedingt, Ge kaum und Cd nicht geeignet sind (vergl. Tab. 3).

Die einzelnen Zinkblendetypen können wie folgt gegenüber dem Durchschnitt aller Zinkblendeproben charakterisiert werden (Abb. 25):

- Typ „klein“ führt stark wechselnde Gehalte an Spurenelementen mit gegenüber dem Durchschnitt aller hier untersuchten Zinkblenden relativen Anreicherungen von As, Ti, Ge und Cd. Fe, Ag und Cu sind dagegen abgereichert. Die winzigen Körner enthalten teilweise viel Ca und B (bis 1,2 % B bezogen auf 100 % Ca).
- Typ „Schalenblende“ ist an As, Fe, Ti und Ge sehr stark angereichert.
- Typ „hellblau“ enthält allgemein geringe Gehalte an Spurenelementen, nur vereinzelt kommen überdurchschnittliche Gehalte an Cu, Ag, As oder Mn vor. Einschlußreiche Körner enthalten ebenfalls hohe Gehalte von B (bis 2,5 % B bezogen auf 100 % Ca).
- Typ „rot“ enthält viel Cu und Ag und überdurchschnittlich viel Cd, ansonsten aber relativ geringe Spurenelementgehalte. Cu erreicht in Typ „rot“ mit maximal 1200 ppm etwa die zehnfache Konzentration gegenüber anderen Zinkblendetypen derselben Lokalitäten.
- Typ „dunkelblau“ ist auffällig arm an Spurenelementen.
- Typ „braun“ enthält überdurchschnittlich viel Fe, Ti, Ge und Cd.
- Typ „gelb“ enthält mittlere Konzentrationen an Fe, Ti, As, Ge und Cd, ist aber an Ag und Cu sehr stark verarmt.

Die relativen Schwankungen der Spurenelementgehalte in der Abfolge der Zinkblendetypen der ersten Vererzungsphase lassen, normiert auf den Durchschnitt aller hier untersuchten Zinkblenden, folgendes erkennen (Abb. 25):

- Deutliche Anreicherungen von Ti, Ge, eingeschränkt auch von As und Fe, sind am Anfang („Schalenblende“) und am Ende („braun“) der Zinkblenden-Abfolge fest-

Tabelle 3.
Nach F- und t-Test signifikant verschiedene Elemente (95 %- Niveau) im Vergleich der jeweiligen Zinkblendetypen.

	klein	Schalenblende	hellblau	rot	dunkelblau	braun	gelb
klein	-	Fe	Ti	Ti,Cu	Ti,As	-	Ti
Schalenblende	Fe	-	Ti,Fe	Ti,Fe,As,Cu,Ag	Ti,Fe,As	As	Ti,Fe,As
hellblau	Ti	Ti,Fe	-	Cu	Ti	Ti,Fe,Ge	-
rot	Ti,Cu	Ti,Fe,As,Cu,Ag	Cu	-	Cu,Ag	Ti,Fe,As,Cu,Ag	Cu,Ag
dunkelblau	Ti,As	Ti,Fe,As	Ti	Cu,Ag	-	Ti,Fe,Ge	-
braun	-	As	Ti,Fe,Ge	Ti,Fe,As,Cu,Ag	Ti,Fe,Ge	-	-
gelb	Ti	Ti,Fe,As	-	Cu,Ag	-	-	-

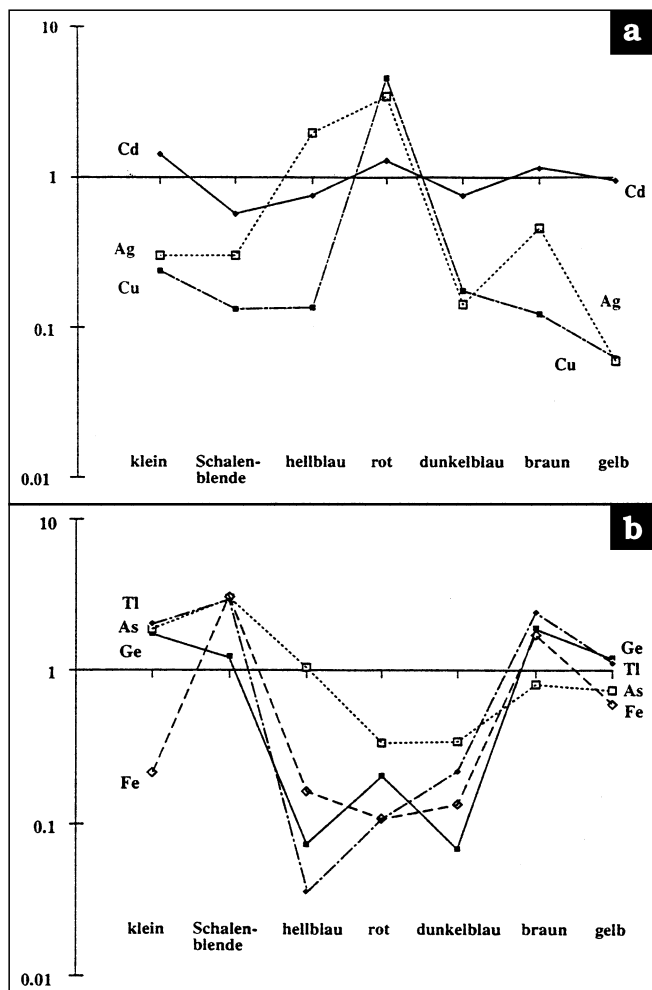


Abb. 25. Relative Schwankungen der Spurenelementgehalte der einzelnen Zinkblendetypen nach ICP-MS, normiert auf den Durchschnitt aus allen untersuchten Proben.

zustellen. Die in der Mitte der Abfolge („hellblau“ bis „dunkelblau“) gebildeten Typen sind an diesen Elementen verarmt.

- Cu und Ag sind in der Mitte der Abfolge im Typ „rot“, Ag auch in „hellblau“ angereichert.
- Cd ist über die gesamte Abfolge relativ gleichmäßig verteilt. Ein Meßprofil mit der Elektronen-Mikrosonde und der Protonen-Mikrosonde (PIXE) durch einen Einzelkristall einer Probe aus Moreing/Mezica, der die Zinkblendetypen „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ enthält, zeigt exemplarisch die Schwankungen der Spurenelementverteilung in diesem Teilabschnitt der Zinkblendemineralisation (Abb. 26, 27, 28a–d).

Das Mikrosondenprofil umfaßt 25 einzelne, unter optischer Kontrolle gesetzte Meßpunkte. Es zeigt den steilen Anstieg des Cu-Gehalts in Typ „rot“ auf einen Maximalwert nahe 4000 ppm (Abb. 27). Anstiege von Cu bis etwa 1000 ppm im Typ „dunkelblau“ sind auf feine, eingelagerte Zonierungen von Typ „rot“ zurückzuführen. Die Gehalte von Fe und Mn liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die mit der Mikrosonde bestimmten Ni-Gehalte (Nachweisgrenze max. 0,02 %) bis über 0,1 % finden weder in den ICP-Messungen noch in der PIXE-Analyse eine Bestätigung. Das etwa parallel zum Mikrosondenprofil verlaufende PIXE-Profil umfaßt 25 Meßpunkte mit konstantem Abstand (12 µm) und erfaßt 8 Elemente oberhalb der Nachweisgrenze (Abb. 28, folgende Seite). Die Durchschnitts-

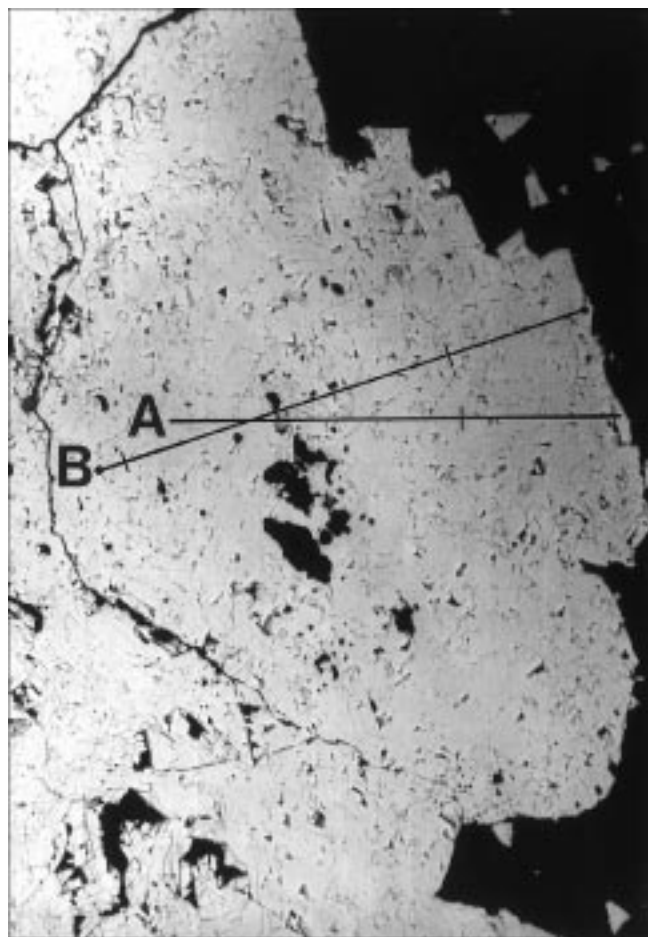


Abb. 26. Lage der Meßprofile durch einen Zinkblendekristall. Aufnahme mit dem Raster-Elektronenmikroskop.

analyse mit der PIXE, bei der über eine längere Meßzeit eine Fläche von etwa 200 × 200 µm abgerastert wurde, erzielte im Vergleich zu den Einzelmesspunkten eine etwas höhere Meßgenauigkeit und erfaßte 20 Elemente (außer Zn und S als Bezugselemente). Die Registrierung von K, Cl, Br, teilweise auch von Mg ist vermutlich auf die Anwesenheit dieser Elemente in Flüssigkeitseinschlüssen zurückzuführen. Al entstammt Tonmineralen im Karbonat oder submikroskopischen Einschlüssen von authigenem Feldspat. Der Anteil von Si ist auf die sekundäre Anregung des Quarzglassträgers zurückzuführen, da der Protonen-

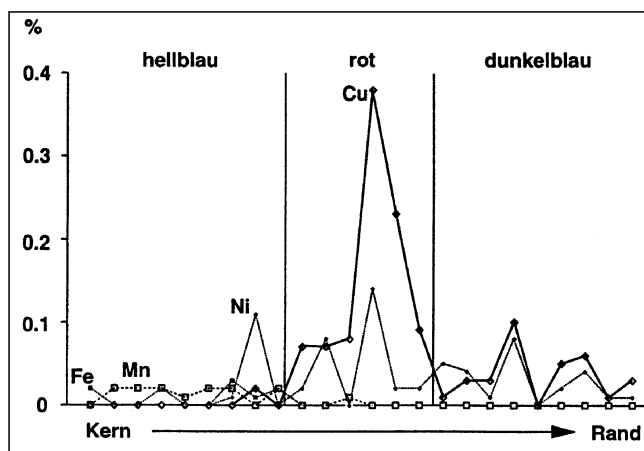


Abb. 27. Mikrosonden-Profil A durch den Zinkblendekristall aus Abb. 26.

Abb. 28.
Protonen-Mikrosondenprofil (PIXE) entlang Profil B in Abb. 26.
a und b zeigen die absoluten Gehalte der Spurenelemente in linearem Maßstab, c und d zeigen die relativen Schwankungen im logarithmischen Maßstab normiert auf den Durchschnitt aller Meßpunkte.

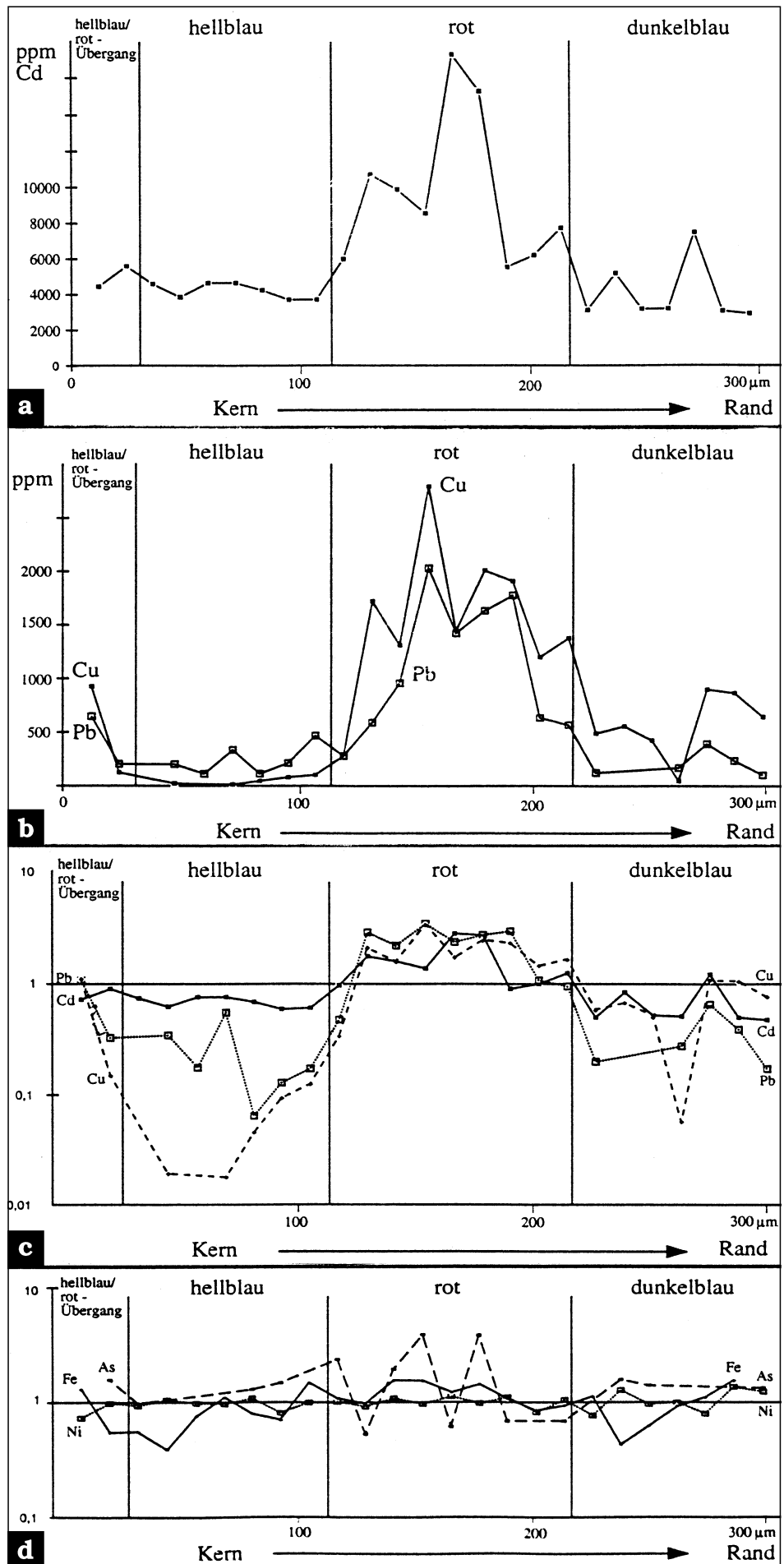
strahl bis zu 60 µm tief in das Präparat eindringt. Die Gehalte von Ca, Mg und Sr entstammen den Karbonateinschlüssen (halb Dolomit, halb Kalzit).

Im Meßprofil liegen folgende Elemente über der Nachweisgrenze, die abgesehen von Ga und Ge etwa bei 20 bis 40 ppm liegt: Cd, Cu, Pb, Ni, Fe, As. Nahe der Nachweisgrenze (Ga: etwa 170 ppm; Ge: 260 ppm) liegen die Konzentrationen von Ga und Ge. Cu, Pb und Cd sind in Typ „rot“ stark angereichert (Abb. 28a,b,c). Anreicherungen dieser Elemente in Zonen des Typs „rot“ innerhalb von Typ „dunkelblau“ sind wie im Mikrosondenprofil erkennbar.

Der Gehalt an Ni zeigt nur geringe Schwankungen mit einigen erhöhten Einzelwerten im Typ „dunkelblau“ (Abb. 28 d). Der Gehalt an Fe schwankt deutlich stärker; der höchste Durchschnittswert ist in Typ „rot“ festzustellen. Maximalgehalte von As kommen innerhalb von Typ „rot“ parallel zum Maximum von Cu und Pb vor.

Die starken Schwankungen von Ga und Ge sind angesichts des Meßfehlers insbesondere unter 200 ppm wahrscheinlich überwiegend zufallsbedingt (mündl. Mitt. J. BOHSUNG, 1993).

Die Variationen der Spurenelementkonzentration im PIXE-Meßprofil zeigen, daß Cu und Pb bei Gehalten über 500 ppm einen ähnlichen Trend aufweisen (Abb. 29).



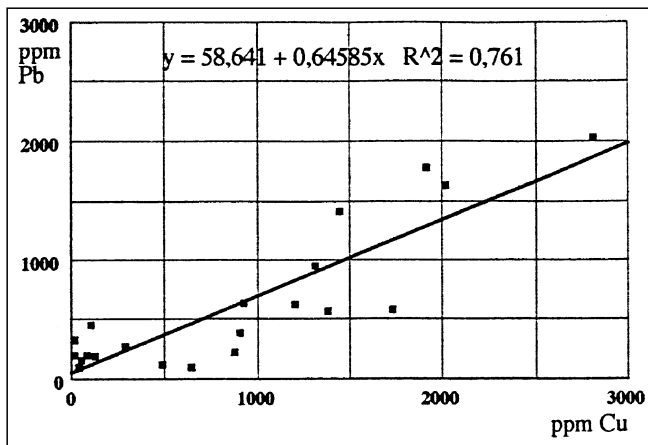


Abb. 29.
Korrelation zwischen Pb und Cu innerhalb der Zinkblendetypen „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ im PIXE-Profil.

4.2.7. Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden und Sulfaten

Die Verteilung der S-Isotopenverhältnisse variiert zwischen -24 und $+3$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ für Sulfide und zwischen $+10$ und $+17$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ für Baryt (Abb. 30).

Die S-Isotopen von Bleiglanz und insbesondere von Zinkblende weisen große, die von Pyrit und Baryt dagegen geringere Streubreiten auf (Tab. 4). Die S-Isotopenverteilung der Sulfidminerale zeigt ein breites Maximum zwischen -10 und -23 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Abb. 26). Dabei konzentriert sich in Eisensulfiden leichter Schwefel und in Zinkblenden, von „Schalenblende“ abgesehen, relativ schwerer Schwefel.

Der Vergleich der jeweiligen Sulfide zwischen erster und zweiter Bildungsphase läßt bei den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zunächst kaum Unterschiede erkennen (Tab. 4), da die S-Isotopenverhältnisse abhängig von der Lokalität zu stark variieren. Bei einer Aufspaltung der einzelnen Zinkblendegenerationen der ersten Vererzungsphase können jedoch drei Wertegruppen unterschieden werden. Zinkblenden des Typs „klein“ weisen, allerdings bei großer Schwankungsbreite, relativ schwere S-Isotopenverhältnisse auf. Die in der Paragenese folgenden „Schalenblenden“ enthalten dagegen, den Eisensulfiden vergleichbar, extrem leichten Schwefel. Die anschließend gebildeten, grobkörnigen Zinkblenden der Typen „hellblau“ bis „braun“ enthalten wieder relativ schweren Schwefel.

Bei der Beprobung von grobkristallinen Zinkblenden im Maßstab von Handstücken wird ein weiterer Unterschied deutlich. In einem Handstück aus Fladung/Obir beträgt die Verschiebung des $\delta^{34}\text{S}$ von Typ „rot“ ($-10,07$ ‰) zu „dunkelblau“ ($-12,99$ ‰) knapp 3 ‰ zum leichteren Schwefel hin, im zweiten Handstück aus Luskacevo/Mezica ist die Verschiebung von Typ „hellblau“ ($-13,22$ ‰) über „dunkelblau“ ($-13,98$ ‰) zu „gelb“ ($-14,89$ ‰) mit 1,67 ‰ geringer. Der Trend zur Anreicherung leichten Schwefels in Zinkblenden zur späteren Bildung hin ist auch im undifferenzierten Vergleich zwischen erster und zweiter Vererzungsphase angedeutet.

Der isotopische Unterschied zwischen Zinkblenden des Typs „klein“, des Typs „Schalenblende“ und den grobkörnigen Zinkblenden der Typen „hellblau“, „rot“, „dunkelblau“, „braun“ und „gelb“ zeigt, daß der in den grobkörnigen Zinkblenden erkennbare Trend nicht pauschal für alle Zinkblendetypen insgesamt gilt. Ein einfacher Bezug der Schwefelisotopenverhältnisse zur paragenetischen Abfolge der Erzminerale insgesamt ist ebenfalls nicht erkennbar.

Die S-Isotopen epigenetischen Baryts zeigen bei $+13$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ ein Maximum weit außerhalb des Streufeldes der Sulfidminerale. Die geringe durchschnittliche relative Anreicherung leichten Schwefels von Baryt der zweiten Vererzungsphase ($+11,7$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$) gegenüber der ersten Vererzungsphase ($+13,7$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$) ist nicht signifikant. Ein stratigraphisch isoliertes Barytvorkommen wurde in einer Kalzitkluft in rhätoliassischem Fleckenmergel (Suchatal; Weg zum Gehöft Urch) gefunden. Am Rand einer ca. 1,5 cm breiten Kluft sind auf frühdiagenetischem sinterartigem Zement Barytnadeln aufgewachsen, auf die „zonierter Blockkalzit“ folgt. Das Schwefelisotopenverhältnis dieses kluftgebundenen Baryts weicht mit $+31,2$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ stark von Barytproben der Pb-Zn Vererzung ab. Die späten Bildungen des „Blauen Anhydrits“ (Probe S. ZEEH, Bleiberg) und des Coelestins gleichen relativen Alters weisen Isotopenverhältnisse von $+15,98$ bzw. $+19,40$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Coelestin) auf.

4.2.8. Spurenelemente in Wulfeniten

In einigen Wulfenitproben sind bemerkenswerte Anreicherungen einiger seltener Elemente wie z. B. As, Hg, W, Bi und U festzustellen (Tab. 5). Gleichzeitig sind die Wulfenitproben in Anbetracht der Vergesellschaftung mit Zinkblenden auffällig arm an Zn (279–568 ppm) und Cd (3,7–25,6 ppm).

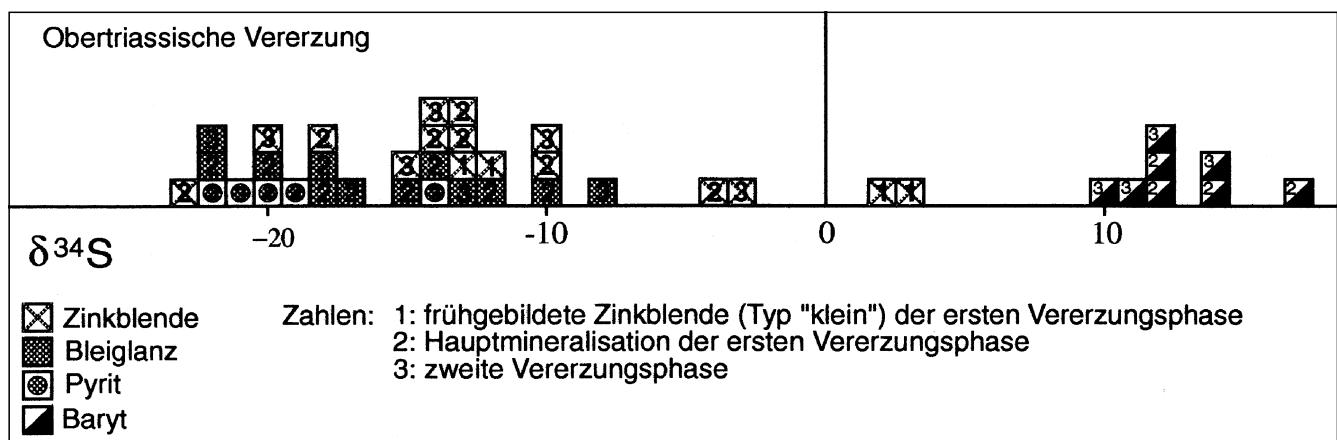


Abb. 30.
Verteilung der S-Isotopenverhältnisse von Erzen und Gangart in den Karawanken einschließlich Mezica.

Tabelle 4.
Kenngrößen der S-Isotopenverhältnisse.

Mineral	Bildungsphase	Mittelwert	Max.‰	Min.‰	n
FeS ₂ insg.		-19,29	-13,78	-22,37	5
PbS insg.		-15,73	-7,94	-21,90	13
ZnS insg.		-11,08	+2,50	-22,63	16
BaSO ₄ insg.		+12,72	+10,15	+17,26	8
FeS ₂	1. Erzphase	-19,55	-18,92	-20,17	2
FeS ₂	2. Erzphase	-19,12	-13,78	-22,37	3
PbS	1. Erzphase	-16,25	-10,28	-21,59	9
PbS	2. Erzphase	-14,16	-7,94	-21,90	3
ZnS	1. Erzphase	-10,34	+2,50	-22,63	11
ZnS	2. Erzphase	-12,40	-2,79	-20,34	5
BaSO ₄	1. Erzphase	+13,70	+17,26	+11,52	4
BaSO ₄	2. Erzphase	+11,74	+13,87	+10,15	4
ZnS	1. Typ klein	-5,04	+2,50	-12,91	4
ZnS	1. Schalenbl.	-20,31	-17,98	-22,63	2
ZnS	1. grobkörn.	-10,60	-4,30	-13,98	5

Auffällig hohe Gehalte an Al (1,55 bis 1,7 %) und B (bis 198 ppm, bei Abwesenheit von Ca, siehe Kap. 4.2.3.) sind ebenfalls festzustellen.

4.2.9. Flüssigkeitseinschlüsse in Fluoriten und Zinkblenden

Die Untersuchungen von 19 Präparaten aus den Karawanken blieben nahezu erfolglos. Die Proben mit Karbonatzementen der östlichen Karawanken und mit Zinkblenden aus Mezica enthielten nur kleinste zweiphasige Einschlüsse, meist in der Kombination flüssiger und fester Phase. Proben mit Zinkblende und Fluorit vom Obir erwiesen sich als tektonisch geringer beansprucht als die aus Mezica, doch waren die Kristalle (i.w. Fluorit) meist entweder einschlußfrei oder von sekundären Flüssigkeitseinschlüssen durchzogen. In den wenigen primären Einschlüssen homogenisierte die Gasphase zwischen 70 und 100°C und damit in demselben Bereich wie in sekundären Einschlüssen. Die Messungen waren nicht reproduzierbar, da die Gasphase nicht wiederkehrte. Auch der Einfriervorgang zur Ermittlung der Schmelztemperatur zog eine Zerstörung der Einschlüsse nach sich.

Die Zerstörung der Flüssigkeitseinschlüsse durch die geringstmögliche Aufheizung zeigt aber, daß sowohl primäre als auch sekundäre Einschlüsse, möglicherweise durch Mikrorisse, verändert worden sind (vergl. ROEDDER, 1984).

4.3 Diskussion

4.3.1. Kathodolumineszenz und Spurenelementgehalte der Zinkblendegenerationen

Eine positive Korrelation der Elemente Fe, Ti und As in Zinkblenden ist von SCHROLL (1953a), CERNY (1982) und PIMMINGER et al. (1985a,b) beschrieben worden und steht mit den eigenen Ergebnissen im Einklang.

Tabelle 5.
Spurenelementgehalte in Wulfenit.
Der Clarkewert entspricht dem Krustendurchschnitt nach TAYLOR (1964).
Der Anreicherungsfaktor veranschaulicht die Spurenelementkonzentration gegenüber dem Krustendurchschnitt.

Element	Min. ppm	Max. ppm	Clarkewert ppm	Anreicherungsfaktor
Cu	110	130	55	2
As	800	1300	1.8	700
Bi	3	14	0.17	80
U	<50	120	2.7	40
Au	<20	160	0.004	40000
V	600	850	135	6
W	70	140	1.5	100
Hg	<10	26	0.08	300

Im Vergleich mit den Untersuchungen von PIMMINGER et al. (1985a) an Zinkblenden aus Bleiberg können folgende Gemeinsamkeiten festgestellt werden:

- Gelbe, rötliche und bräunliche bis schwarze Zinkblenden haben eine schwache oder keine CL. Hohe Fe-Gehalte, begleitet von Ti, As und Ge sind für derartige Zinkblenden typisch.
- Hellblau bis dunkelblau lumineszierende, klare oder schwach gefärbte Zinkblenden enthalten relativ geringe Gehalte von Spurenelementen, insbesondere wenig Fe, Ti, As und Ge.

Diesen Befunden stehen aber gegensätzliche Ansichten über die paragenetische Abfolge der Zinkblendetypen gegenüber.

PIMMINGER et al. (1985a) vermuten in den gelben bis schwarzen, schwach lumineszierenden Zinkblenden die frühesten Bildungen und deuten Zinkblenden mit blauer CL als Mobilisate, ohne daß eine petrographische Begründung für eine derartige Einstufung erkennbar wäre. Die oben beschriebene relative Abfolge zeigt hingegen eine wechselhafte Spurenelementverteilung mit zwei unterscheidbaren, blau lumineszierenden Zinkblenden im mittleren Teil der Zinkblendeabfolge.

Nach eigenen Untersuchungen der Erzgefüge ist die „gelbe“ Zinkblende als späteste Bildung unterschiedlicher Stellung innerhalb der karbonatischen Zementation anzusehen.

Es ist nicht sicher, ob das spurenhafte Vorkommen „gelber“ Zinkblende als Mobilisation älterer Zinkblenden angesehen werden kann. Auf diese Vermutung deuten die dem Durchschnitt aller hier untersuchten Zinkblenden entsprechenden Gehalte von Fe, Ti, As und Ge hin. Die starke Abreicherung der Elemente Cu und Ag, die in reduzierendem Milieu relativ schwer mobilisierbar sind, entspricht ebenfalls einem bei Mobilisationen zu erwartenden Trend. Es ist jedoch ebenso vorstellbar, daß die „gelbe“ Zinkblende neben Spuren von Bleiglanz in genetischem Zusammenhang mit der Bildung der epigenetischen Karbonatzemente erfolgte.

Das spurenhafte Vorkommen von Sulfiden zusammen mit epigenetischem Dolomitement ist nach LEACH et al. (1991) in amerikanischen MVT-Lagerstätten charakteristisch.

Cu wird von PIMMINGER et al. (1985a) als lumineszenzaktivierendes Element von Zinkblende hellblauer CL angesehen. Nach GÜMLICH & RIEHL (1971) bewirkt Cu als alleiniges anregendes Element in künstlich erzeugtem, dotiertem Zinksulfid in erster Linie eine grüne CL; ein rötliches Lumineszenzzentrum von Cu sei zwar bekannt, doch würden mögliche Ursachen kontrovers diskutiert und seien unklar. HABERLANDT & SCHROLL (1950) bringen Cu mit grüner Lumineszenz und ein Zusammenwirken von Mn und Fe in niedriger Konzentration mit gelber bis rötlicher Lumineszenz in Verbindung.

In den untersuchten Proben rötlicher Lumineszenz liegen allerdings Mn-Konzentrationen um 10 ppm vor, die nach HABERLANDT & SCHROLL (1950) für eine Aktivierung zu gering sind. PLATONOV & TARASHCHAN (1967) führen orangerote Lumineszenz von Zinkblenden einer tief- bis mesothermalen Zn-Pb-Ag-Lagerstätte auf das Zusammenwirken von Cu mit Ga oder In zurück. TARASHCHAN & PLATONOV (1968) erklären gelborange Lumineszenz durch Mn und rote Lumineszenz durch die Assoziation Cu-Ag-In-Ga-Tl. GONI & RÉMOND (1969) erklären rötliche CL in natürlichen Zinkblenden durch das Zusammenwirken von Cu und Ga.

Nach RÉMOND (1977) wird die rötliche CL in einem bestimmten Stromstärkebereich begünstigt. Nach eigenen Beobachtungen besteht jedoch große Ähnlichkeit zwischen dem konstant emittierten Licht unter der UV-Anregung des Fluoreszenzmikroskops und unter CL verschiedener Stromstärke. Das Emissionsspektrum ist offenbar unabhängig von der Art der Anregungsenergie (siehe auch MARFUNIN, 1979).

Bei dem Vergleich zwischen natürlicher, zonierter Zinkblende bekannter Spurenelementzusammensetzung und entsprechend dotiertem künstlichem Zinksulfid konnte RÉMOND (1977) keinen Zusammenhang zwischen der Verteilung der Spurenelemente Cd, Ni, Mn, Ga und der roten CL erkennen. Nach GÜMLICH & RIEHL (1971) besitzt Cd zwar die Eigenschaft, das grüne Emissionsspektrum von Cu (520 nm) zu größeren Wellenlängen hin zu verschieben, doch ist dieser Effekt bei etwa 0,1 % Cd sehr gering. Weiter besteht die Möglichkeit, daß durch geringe Gehalte von Fe der Spektralbereich des grünen Emissionszentrums absorbiert wird oder daß durch Zusammenwirken mit dem Lumineszenzzentrum von Pb (um 650 nm) eine CL-Färbung im rötlichen Bereich erzeugt wird (SCHARMANN et al., 1979). Das PIXE-Meßprofil zeigt im Bereich der orangeroten Zonierung eine deutlich stärkere positive Korrelation von Cu mit Pb als mit Fe. Doch scheint es zu gewagt, angesichts der komplexen Problematik für die rote CL ein alleiniges Zusammenwirken von Cu und Pb zu postulieren. Eine wichtige Rolle von Cu als Emissionszentrum rötlicher CL in natürlichen Zinkblenden ist jedoch anzunehmen.

Die CL des Typs „dunkelblau“ ist der des Typs „hellblau“ ähnlich, aber von geringerer Intensität. Zwar ist Ag als aktivierendes Element für blaue CL bekannt (z.B. HABERLANDT & SCHROLL, 1950), doch sind die Ag-Konzentrationen wahrscheinlich zu gering. Zudem kommen erhöhte Ag-Konzentrationen eher in Zinkblenden anderer Lumineszenz wie z.B. Typ „rot“ vor. Nach GÜMLICH & RIEHL (1971: 69 ff) kann blaue CL auf die Eigenanregung des Zinks zurückgeführt werden. Die Intensität wird dabei durch die zunehmende Häufigkeit der Gitterfehler (Frenkel-Defekte) gesteigert, wobei besonders eine submikroskopische Verzwillingung von Wurzit und Zinkblende von Bedeutung sein kann. Eine schwache, dunkelblau-braune CL wäre demnach kennzeichnend für wohlgeordnet kubische, spurenelementarme Zinkblende.

Auch die dunkelblaue CL von Hydrozinkit und Smithsonit könnte durch Eigenanregung bewirkt werden. Diese Minerale zeigen bei zunehmender Trübung durch Einschlüsse eine zunehmend hellere CL. Eventuell könnten auch in Zinkblenden Einschlüsse die Intensität der CL erhöhen.

Ein Vergleich der Spurenelementverteilung der Zinkblenden mit dem Clarkewert des Krustendurchschnitts (Abb. 31) zeigt eine starke Anreicherung von Cd, eine mäßige Anreicherung von As, Tl, Ge und Ag, eine auf den Typ „rot“ beschränkte leichte Anreicherung von Cu und eine Verarmung an Fe.

Die Anreicherungen der Elemente entsprechen, von Ge abgesehen, in Dimension und Durchschnitt den von CERNY (1989) und PIMMINGER et al. (1985a) an Zinkblenden vom Obir mittels AAS bestimmten Konzentrationen. Die eigenen Meßwerte von Ge anhand von ICP-Messungen sind, bei an Ge angereicherten Proben, etwa um einen Faktor 10 bis 12 niedriger.

Diese Abweichung trat auch bei einer Kontrollmessung dreier Proben aus Mezica auf, die zuvor mittels AAS analysiert worden waren (mündl. Mitt. S. FAJMUT-STRUCL, Mezica). Ein Vergleich zwischen der Bulk-Analyse der PIXE-Messung und der ICP-Messung zeigt, daß bei relativ geringen Konzentrationen von Ge (ca. 260 ppm) bei der ICP-Messung fast kein Ge mehr registriert werden kann. Es ist anzunehmen, daß beim Aufschluß der Proben für die ICP-Messung der Großteil des Ge als flüchtiges Germaniumtetrachlorid vor der Messung aus der Lösung entwichen ist (mündl. Mitt. E. PERNICKA, MPI Heidelberg). Obwohl eine

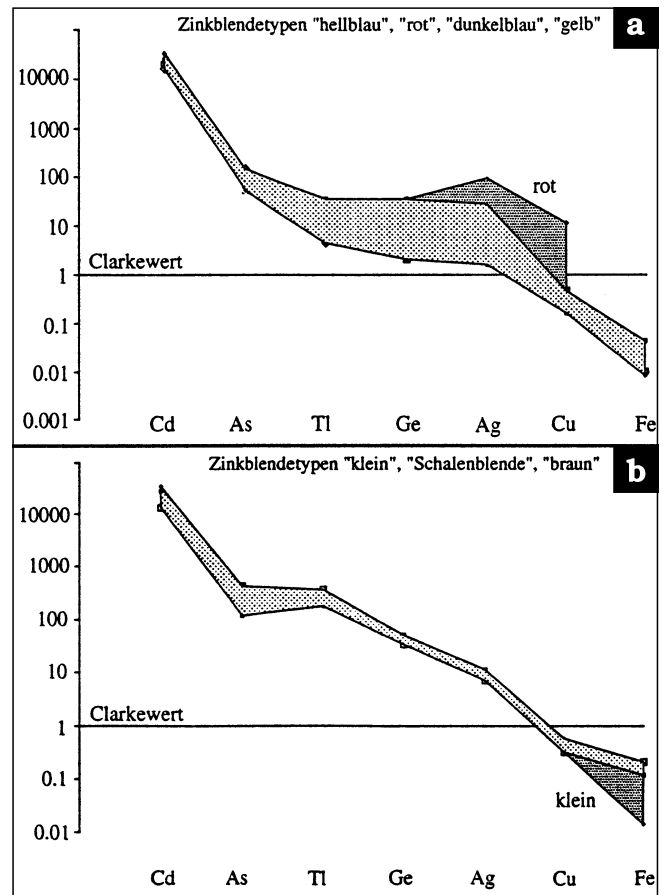


Abb. 31. Spurenelementverteilung in Zinkblenden der Karawanken im Vergleich zum Clarkewert des Krustendurchschnitts (nach TAYLOR 1964). Dunkles Raster kennzeichnet Abweichungen von den sonst relativ engen Hüllkurven.

Extrapolation äußerst unzuverlässig ist und die ICP-Meßergebnisse für Ge damit praktisch wertlos sind, bleibt dennoch die von PIMMINGER et al. (1985a) gezeigte positive Korrelation mit Fe, Tl und As als Trend erkennbar.

Die einzelnen Zinkblendetypen weisen überwiegend Spurenelementgehalte auf, die sich zumindest hinsichtlich eines Elements statistisch signifikant von anderen Zinkblendetypen unterscheiden. Die Verschiedenheit ist um so deutlicher, je mehr Elemente diese signifikante Verteilung aufweisen. So hebt sich Typ „rot“ geochemisch am stärksten von den anderen Zinkblendetypen ab. Auch die Typen „Schalenblende“, „braun“ und „dunkelblau“ unterscheiden sich, in dieser Reihenfolge, relativ stark von den anderen Typen. Die relativ schwache Unterscheidbarkeit der Typen „hellblau“ und „klein“ ist vermutlich durch die geringe Probenanzahl bedingt.

Der nicht signifikante Unterschied des Typs „gelb“ von Typ „hellblau“, „dunkelblau“ und „braun“ kann aus dem vermuteten Mobilisationsprozeß heraus erklärt werden. Diese Zinkblendetypen sind am weitesten verbreitet, so daß sich infolge der hohen Schwankungsbreiten der Elementanreicherungen Überschneidungen ergeben. Dies ist jedoch im Einzelfall z.B. von der heterogenen Verteilung der Zinkblendetypen, der unterschiedlichen Reaktionsoberfläche der Zinkblendekörner und von der Länge des Transportweges der mobilisierten Elemente abhängig.

Der nicht signifikante Unterschied von Typ „klein“ und „braun“ könnte durch eine geochemische Ähnlichkeit der Stoffquellen hervorgerufen worden sein, wobei aber die Stoffquelle von Typ „klein“ nicht identifiziert werden konnte (siehe unten).

Die Anreicherung der Spurenelemente Fe, Tl, Ge und eingeschränkt auch von As in der Abfolge der Zinkblendegenerationen steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Ausfällung von Eisensulfiden vor und wiederum nach diesen Zinkblendemineralisationen. Eine derartige paragenetische Abfolge ist auch in anderen Lagerstätten zu beobachten (z.B. MCLIMANS et al., 1980). Es ist anzunehmen, daß die Ausfällung von Eisensulfid das Gleichgewicht bis zur Sättigung von Zinksulfid verschob und aus der immer noch relativ eisenreichen Lösung Fe und die begleitenden Elemente Tl und Ge in die Zinkblende eingebaut wurden. Das Vorkommen scharf begrenzter Einschaltungen hellblau lumineszierender, eisenarmer Zonen in Schalenblenden könnte durch den Zutritt einer gänzlich anderen Lösung, durch die Verschiebung chemischer Gleichgewichte wie etwa eine schwächer saure Reaktion der Lösung (vergl. SCHROLL, 1953a) oder durch die Vermischung mit Schwefelionen anderer Valenz (vergl. KUCHA & STUMPFL, 1992) hervorgerufen werden.

Rot lumineszierende, kupferreiche Zinkblende kommt häufig in Form scharf begrenzter, schmaler Zonen oder Sektorzonierungen in Typ „dunkelblau“ vor, was auf ein labiles Gleichgewicht zweier koexistierender, unvollständig vermischter Lösungen hindeuten könnte. Auch in diesem Fall könnten pH-Schwankungen von Bedeutung sein. Theoretisch könnten auch Schwankungen der Lösungsflußgeschwindigkeit analog zu Zonierungen in Karbonatzementen (MÖLLER et al., 1991) selektive Spurenelementanreicherungen bewirken. Entsprechende Untersuchungen von Zinkblenden sind jedoch nicht bekannt.

Die Anreicherung von Cu im Typ „rot“ ist in einigen Fällen von minimalen, feinsten „Entmischungen“ von Kupferkies begleitet. Die Genese derartiger Einschlüsse in Fe-armen, Cu-haltigen Zinkblenden („chalcopyrite disease“) ist umstritten (BORTNIKOV et al., 1991a,b; KOJIMA, 1991). „Dunkelblaue“ Zinkblende kann aufgrund der relativ geringen

Wachstumsfehler und der Kristallgröße eher als langsame Abscheidung angesehen werden (vergl. GÜMLICH & RIEHL, 1971). Die zu stratigraphisch höher positionierten Erzkörpern hin zunehmende CL des Typs „dunkelblau“ ist wahrscheinlich auf zunehmende Kristallfehler zurückzuführen und könnte als Element einer vertikalen Zonierung der Vererzung gedeutet werden (vergl. auch DULYNSKI & SASS-GUSTKIEWICZ, 1977).

Die relative Veränderung der Spurenelementverteilung mit der Zeit deutet auf eine gerichtete geochemische Entwicklung hin. Die Mineralbildung ist zu Beginn durch Einschlußreichtum, durch eine gewisse Übersättigung und eine schlecht geordnete Kristallisation, dann durch ein labiles Gleichgewicht und zum Schluß durch eine langsame, kristallchemisch gut geordnete Kristallisation gekennzeichnet.

Der Vergleich mit der geochemischen Entwicklung der Zinkblenden in Bleiberg nach SCHROLL (1953a; mod. Abb. 32a) zeigt kaum Ähnlichkeiten, da einerseits eine späte Phase von Schalenblende mit hohen Spurenelement-Anreicherungen in den eigenen Proben nicht gefunden wurde, andererseits eine frühe Bildung von Schalenblende von SCHROLL (1953a) nicht aufgeführt wird, die jedoch auch in Bleiberg vorkommen kann (mündl. Mitt. E. SCHROLL, 1993). Späte Bildungen von Schalenblende sind wiederum auch in Mezica beobachtet worden (mündl. Mitt. M. DROVENIK, 1993).

Weiterhin erwähnt SCHROLL (1953a) zwar orange bis rötlich lumineszierende Zinkblende neben bläulich bis

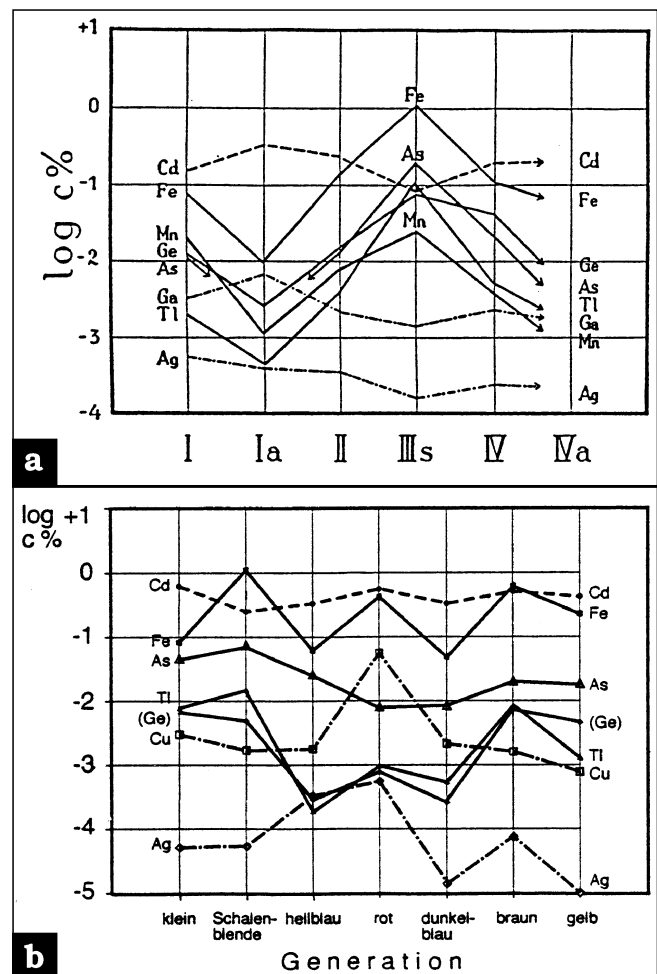


Abb. 32. Vergleich der minerogenetischen Entwicklung von Zinkblende-Generationen in Bleiberg (a; mod. nach SCHROLL, 1953a) und in den Karawanken (b).

bräunlich lumineszierenden Typen (I bzw. Ia), gliedert diesen rötlichen Typ aber nicht gesondert aus. Die von SCHROLL (1953a) als Typ II ausgegliederte Zinkblende dunkler Lumineszenz und bräunlicher Handstückfarbe könnte, auch aufgrund der ähnlichen Spurenelementverteilung, dem Typ „braun“ der eigenen Arbeit entsprechen. Die auf die späte Schalenblende SCHROLLS (1953a) folgenden Typen weisen zwar ebenfalls eine der vorgelegten Arbeit vergleichbare Abnahme der Spurenelementgehalte auf, lassen sich aber im einzelnen nicht vergleichen, da die entsprechenden petrographischen Beschreibungen fehlen oder nicht den Typen in Abb. 32a zugeordnet sind.

Die Spurenelementgehalte von Zinkblenden in den Nördlichen Kalkalpen weisen bis auf den Ag-Reichtum (7–1140 ppm, Durchschnitt 200 ppm) ähnliche Verteilungen wie im Drauzug auf (FRUTH, 1966). FRUTH stellt fest, daß die Spurenelementverteilung zwar stark variiert, aber grundsätzlich keine systematischen Unterschiede in verschiedenen Lagerstätten und unterschiedlichen stratigraphischen Niveaus aufweist. Die Zinkblenden seien, von Schalenblende abgesehen, anhand ihrer äußeren Erscheinung geochemisch nicht unterscheidbar. FRUTH (1966) kommt unter Annahme einer synsedimentären Bildung zu dem Schluß, daß die Metallanlieferung über einen langen Zeitraum (Ober-Anis bis Ober-Ladin) und über weite Gebiete ähnlich war. FRUTH (1966) wird durch die Annahme von diagenetischen Umwandlungen mit gekoppelten Spurenelementwanderungen zu der Ansicht veranlaßt, daß die paragenetische Stellung der Zinkblenden nicht berücksichtigt werden muß. Gerade diese Unterscheidung wäre aber notwendig, um einen Vergleich mit den Zinkblenden der Karawanken zu ermöglichen.

Die Lagerstätte Raibl ist nach OMENETTO (1979) durch Ge- und Ti-reiche Schalenblenden gekennzeichnet, die etwa den Gehalten von Schalenblenden des Drauzuges entsprechen. Die Ge-Gehalte würden, gebunden an dunkler gefärbte (rote statt gelbe) Schalenblenden, nach Norden relativ zunehmen. Zusätzlich kommt schwarz, grau und rosa gefärbte grobkristalline Zinkblende vor (BRIGO et al., 1977). Über die paragenetischen Abfolge der Zinkblenden gibt es keine Angaben.

In der Lagerstätte Gorno kommen nach OMENETTO (1979) keine Schalenblenden vor. Die Zinkblenden von Gorno sind im Vergleich zum Drauzug durch relativ niedrige As-, aber hohe Mn-, Ga-, Ag- und sehr hohe Sb- und Hg-Gehalte gekennzeichnet (FRUTH & MAUCHER, 1966). OMENETTO (1979) erwähnt zudem das Vorkommen von Sb- und Hg-Sulfursalzen in der Erzparagenese, die in obertriassischen Karbonaten des Drauzuges hingegen nicht beschrieben wurden. Nach FRUTH & MAUCHER (1966) sind Karbonate der Schwellenfazies in Gorno durch relativ hohe Ge-Gehalte, die der Beckenfazies dagegen durch relativ hohe Ga-Gehalte gekennzeichnet. Ansonsten sei die Zuordnung zu einem bestimmten Lagerstättenteil oder Erzhorizont aufgrund der Spurenelementverteilung nicht möglich.

Beim Vergleich der Zinkblenden des Drauzuges mit den benachbarten Lagerstätten fällt auf, daß durch stark erhöhte Gehalte an bestimmten Elementen andere Bildungsbedingungen oder andere Quellen angenommen werden müssen. Wurde unter Verweis auf MCINTYRE (1963) von FRUTH (1966) und FRUTH & MAUCHER (1966) die Spurenelementverteilung von Zinkblenden bei „geringen Gehalten“ ausschließlich auf Druck und Temperatur zurückgeführt, so ist inzwischen klar (vergl. BARTON, 1973; SCOTT & KISSIN, 1973; SCOTT, 1973; MISHRA & MOOKHERJEE, 1988), daß solche Aussagen nur bei Bildungstemperaturen von

über 300°C, die näherungsweise zu Gleichgewichtsbedingungen führen können, möglich sind. Zudem kann angesichts von koexistierenden Sulfursalzen in Gorno, von Mikrogastphasen in Schalenblenden aus Bleiberg (PIMMINGER et al., 1985b) und von feinsten Entmischungen von Kupferkies in „roter“ Zinkblende aus den Karawanken davon ausgegangen werden, daß die Spurenelementgehalte bereits zu groß für einen Einbau in das Zinkblendegitter waren und man nicht mehr von „geringen“ Spurenelementgehalten ausgehen darf.

Auf die große Bedeutung des pH-Wertes in der Lösung wird z.B. von MÖLLER et al. (1983) hingewiesen. Eine selektiv verstärkte Lösung der Elemente Cu und Cd kann durch einen relativ niedrigen pH-Wert bewirkt werden. Ebenso kann ein relativ hoher pH-Wert den bevorzugten Einbau derselben Elemente in Zinkblende hervorrufen. Quantitative Abschätzungen zur Schwankungsbreite und zur möglichen Wirksamkeit des pH-Werts insbesondere in Karbonatplattformen sind nicht bekannt. Angesichts der regionalen Korrelierbarkeit der Zinkblendegenerationen wäre zu fordern, daß pH-Schwankungen lithologischen Heterogenitäten (Kalk- bzw. Dolomitgestein) zum Trotz einer regionalen Steuerung unterlagen.

Der Zusammenhang zwischen Spurenelementanreicherungen und gemischten Valenzzuständen von Schwefel in „gebänderten“ Zinkblenden (KUCHA & STUMPFL, 1992) weist auf die Bedeutung des Eh-Wertes der Lösung und möglicherweise auf die Beteiligung schwefelhaltiger organischer Makromoleküle hin. Dieser Steuerungsmechanismus war jedoch offenbar von lokalen Schwankungen gekennzeichnet (vergl. folgendes Kapitel). Weiterhin wird schon von SCHROLL (1953a) auf die Bedeutung des heterogenen Metallangebots im Untergrund hingewiesen. Zur Erklärung des Ag-Reichtums in den Nördlichen Kalkalpen kommt dem ehemaligen Basement vermutlich große Bedeutung zu (mündl. Mitt. E. SCHROLL, 1993). Dabei können präexistierende Lagerstätten, eher jedoch inhomogene Verbreitungen diffus verteilter Elemente etwa in Tonen von Bedeutung sein.

Ein Vergleich mit Zinkblenden aus detailliert erforschten amerikanischen Pb-Zn-Lagerstätten (MVT) zeigt, daß systematische Veränderungen der Spurenelementgehalte in relativen Abfolgen verschieden gefärbter Zinkblenden durchaus typisch sind (VIETS et al., 1992). Die Variationen können dort manchmal in einzelnen Distrikten korreliert werden, doch weisen die Zinkblenden jedes Distrikts im allgemeinen eine eigene Spurenelemententwicklung auf. VIETS et al. (1992) führen die Anreicherung von Spurenelementen auf die fortschreitende Lösung aus der Tonkomponente unreiner Kalke und liegender Tonsteinkomplexe zurück, beginnend mit der bevorzugten Mobilisierung von Zn, Cd und Fe und der späteren Mobilisierung von Cu, Ga und Ge. Der von VIETS et al. (1992) vorgelegte Datensatz zeigt aber ebenso wie die aus den Karawanken gewonnenen Daten auch diskontinuierliche Trends, die mit diesem einsinnig progressiven Konzentrationseffekt allein nicht in Einklang zu bringen sind.

Neben dieser prozeßgesteuerten Anreicherung der Spurenelemente kann auch die chemische Heterogenität der metallliefernden Gesteinskomplexe und deren Entfernung von der Lagerstätte von Bedeutung sein.

Im Fall der hier untersuchten Zinkblenden wird aufgrund der großen geochemischen Unterschiede und der teilweise abrupten Übergänge (schmale Zonierungen) die Möglichkeit der Heterogenität metallreicher Lösungen näher betrachtet. Eine unterschiedliche Lösungszusammensetzung von Aquiferen aus geochemisch sehr verschiedenen

Gesteinseinheiten ist plausibel. Im einfachen Fall wäre die charakteristische Spurenelementverteilung der Zinkblendegenerationen also wesentlich vom Vorherrschen einer Lösung aus dem jeweiligen Aquifer abhängig. Kaum abschätzbar ist jedoch die Veränderung dieser Lösungszusammensetzung auf dem Weg zwischen primärer Quelle und späterer Lagerstätte. Eine weitere, kaum überprüfbare Voraussetzung ist, daß sich vor Erreichen der späteren Lagerstätten die verschiedenen Lösungen nicht vollständig vermischt hätten. Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß ein gewisser Anteil der primären Lösungszusammensetzung sich in der Spurenelementverteilung niedergeschlagen hat.

Potentiell verschiedene Aquifere können aus der Zusammensetzung der folgenden lithologischen Einheiten im Liegenden der Erzkörper abgeleitet werden:

- Beckenfazies der Partnach-Schichten und Fellbacher Kalke
- Karbonat-Plattform (Anis bis Karn)
- Permoskyth-Klastika
- Niedrigmetamorphes variszisches Basement

Diesen lithologischen Einheiten könnten die folgenden Zinkblendetypen aufgrund der geochemischen Ähnlichkeit zugeordnet werden, auch wenn eine solche Verknüpfung spekulativ ist:

- Der Metallinhalt vom Typ „Schalenblende“ (frühe Schalenblende der hier ermittelten Abfolge) könnte aufgrund der Anreicherung von Fe, As, Tl und Ge aus den tonreichen und leicht bituminösen Partnachschichten und den Fellbacher Kalken stammen. Der in tonreichen Gesteinen allgemein relativ hohe Metallinhalt (TAYLOR, 1964) ist aufgrund der Porosität und der hohen Reaktionsoberfläche relativ leicht mobilisierbar. WARCH (1979) ermittelt in Partnachschichten der Gailtaler Alpen (250–525 ppm) und hangenden „mittelladinischen Kalken“, seiner Beschreibung nach Fellbacher Kalken, (155–310 ppm, Einzelprobe 750 ppm) erhöhte bis hohe Zn-Konzentrationen (vergl. auch CERNY, 1989).

Die innerhalb der Zinkblendeabfolge frühe Bildung spricht für einen relativ kurzen Migrationsweg. Für einen Bezug zur Beckenfazies könnte auch der auffällig leichte Sulfidschwefel sprechen, der möglicherweise ebenfalls aus diesen Schichten stammt (siehe Kapitel 4.3.2.).

- Der Metallinhalt des Typs „hellblau“ könnte aus der Karbonatplattform selbst mobilisiert worden sein. Das Karbonat hat gegenüber klastischen Sedimenten generell geringere Gehalte an Fe, Tl, As und Cu (TAYLOR, 1964). Entsprechend ist z.B. der Fe-Gehalt in Karbonaten in erster Linie eine Funktion des Tongehalts (BILINGS & REGLAND, 1968). CERNY (1977, 1978) stellt in „anischen“ Karbonaten stellenweise erhöhte Konzentrationen von Zn (ca. 200 ppm) unklarer Bindung fest. WARCH (1979) gibt für oberladische Dolomite Konzentrationen von 25–125 ppm Zn, in Ausnahmefällen (10 % des Profils Neusach am Weißensee) auch 150–330 ppm Zn an. Die Karbonatplattform wäre mächtig und ausgedehnt genug, um die Mobilisation ausreichender Mengen von Metall aus dem Karbonat bzw. den geringen Tonanteilen zu ermöglichen. Auch die relativ frühe Bildung spricht, analog zu Typ „Schalenblende“, für eine nahegelegene Stoffquelle. Das gelegentlich parallele Vorkommen der Typen „hellblau“ und „Schalenblende“ könnte durch die Koexistenz zweier verschiedener Lösungen bewirkt worden sein, die sich vor der Mineralbildung nicht vermischt hätten.

Die als Stoffquellen vermuteten Lithologien verzahnen sich lateral, so daß die parallele Bildung dieser beiden Typen möglich erscheint. Eine geringe Vermischung, auf die wegen der sehr unterschiedlichen Spurenelementanreicherung zu schließen wäre, erscheint allerdings wenig plausibel. Statt dessen wäre denkbar, daß eine selektive Spurenelementanreicherung im Typ „Schalenblende“ ursächlich mit der hohen Anzahl von Kristallkeimen, der primären Verwachsung von Zinkblende und Wurzit und der primären Fällung unter Beteiligung von Thiosulfid-Vorläuferphasen (nach KUCHA & STUMPFL, 1992) zusammenhängt. Der Typ „hellblau“ ist fast in jedem Erzvorkommen vorhanden, stellt jedoch nur einen geringen Anteil an der Gesamtmasse der Zinkblende.

- Der Metallinhalt des Typs „rot“ könnte aufgrund der starken Anreicherung von Cu, daneben auch Pb, aus permoskythischen terrestrischen Klastika sowie der Verwitterungszone des Basements stammen. Cu reicht sich, neben Zn und Pb, häufig in den Aquifern von „red beds“ an (MAYNARD, 1983). Im Gegensatz zu den permischen Cu-Lagerstätten Mitteleuropas und des Südalpins sind im vergleichsweise geringmächtigen Permoskyth des Drauzuges keine Erzlagerstätten bekannt (TOLLMANN, 1985). Dennoch könnte in dieser Schichtfolge gebildetes Formationswasser erst durch Reaktionen mit karbonatischem Umgebungsgestein und der Mischung mit sulfidreichem Formationswasser die Sättigung von Zinkblende erreicht haben. Der Typ „rot“ kommt zwar verbreitet spurenhaf vor, stellt aber nur in wenigen Erzvorkommen einen bedeutenden Anteil. Diese Vorkommen orientieren sich in Mezica (Graben und Moreing) und am SW-Obir (Fladung und obere Pistotnig-Alpe) an etwa E–W verlaufenden Linien nahe am Südrand der Karawanken. Der Aufstieg der relativ Cu-reichen Lösungen aus dem permoskythischen Aquifer könnte sich auf wenige, bestimmte Störungen konzentriert haben.

- Typ „dunkelblau“ ist durch eine minimale Konzentration von Spurenelementen gekennzeichnet. Es würde deshalb naheliegen, analog zu Typ „hellblau“ die Karbonatplattform als Quelle der Metalle anzusehen. Eine Mobilisation des Typs „dunkelblau“ aus der Karbonatplattform erscheint jedoch problematisch, da er einen großen Anteil an der Gesamtmasse der Zinkblendevererzung ausmacht und somit möglicherweise ein Massenbilanzproblem entstünde. Die Typen „dunkelblau“ und „braun“ weisen als einzige Zinkblendetypen einen kontinuierlichen Übergang auf und sind durch ein gleichartiges, langsames, kristallographisch wohlgeordnetes Kristallwachstum und eine zur späteren Mineralisation hin zunehmende Färbung gekennzeichnet. Diese kontinuierlich zunehmende Färbung geht sicher mit einer kontinuierlichen Anreicherung von relativ stark färbendem Fe und wahrscheinlich auch einer Anreicherung der übrigen Spurenelemente einher. Sollte der Prozeß einer „verlangsamten“ und selektiven Mobilisierung diffus verteilter Elemente hier eine dominierende Rolle spielen, könnte der Metallinhalt dieser beiden aus derselben lithologischen Einheit stammen. Die von VIETS et al. (1992) in amerikanischen MVT-Lagerstätten untersuchten Zinkblenden weisen gleichartige, kontinuierliche Übergänge zu dunklerer Färbung auf, die ebenfalls mit einer kontinuierlichen Zunahme der Spurenelementgehalte einhergehen. VIETS et al. (1992) führen dies auf fortschreitende Mobilisation von Spuren-

elementen aus Tonsteinen und unreinen Karbonaten zurück. Der Metallgehalt dieser Sedimente war wahrscheinlich vergleichsweise leichter mobilisierbar als der des Basements, das als Quelle der Zinkblenden „dunkelblau“ und „braun“ vermutet wird. Das Basement ist durch eine relativ geringe Porosität, überwiegend in Form von Klüften, und damit eine relativ geringe Reaktionsoberfläche gekennzeichnet. Es ist aber anzunehmen, daß die Porosität im Basement durchaus die Zirkulation von Lösungen zuließ. Durch die Tiefbohrung auf der Kola-Halbinsel ist bekannt, daß auch in Tiefen von 8 bis 12 km in kristallinen Gesteinen offener Porenraum existiert, in dem heiße salzreiche Lösungen zirkulieren (PAULITSCH, 1992). In metamorphen Gesteinen wird jedoch wahrscheinlich um Größenordnungen mehr Zeit zur Lösung von Metallen benötigt als in diagenetisch verfestigten pelitreichen Gesteinen.

- Der Metallinhalt des Typs „braun“ stammt aufgrund der Anreicherung von Fe, Ti und Ge, ähnlich der Schalenblende, aus einer pelitreichen Quelle. Das Basement enthält reichlich metamorphe Pelite. Typ „braun“ kommt insbesondere dort in bedeutenden Anteilen vor, wo anschließend die reichsten bleiglanzführenden Erzlager gebildet worden sind, also im zentralen Bereich von Mezica und vom Obir. Die Verschiebung der Lösungsgleichgewichte ist an der Zunahme von Pyrit und Bleiglanzeinschlüssen in Zinkblenden des Typs „braun“ zu erkennen. Auch in der Mineralparagenese folgen auf „braune“ Zinkblende Pyrit und Bleiglanz. Bleiglanz kommt in der Paragenese bezeichnenderweise nie vor „brauner“ Zinkblende vor, hat also erst nach einer längeren Phase der Zinkblendeausfällung die Sättigungsgrenze überschritten. Da aber der Metallanteil des Bleiglanzes nach Pb-Isotopenuntersuchungen von KÖPPEL (1983) zum Großteil aus dem metamorphen Basement stammt, deckt sich dieser Befund mit der Annahme, daß auch die relativ spät gebildete „braune“ Zinkblende aus dem Basement stammt. Das zuvor aus den Triaskarbonaten untergeordnet neben dem Zink mobilisierte Blei hingegen erreichte offenbar nicht die Sättigungsgrenze für Bleiglanz, sondern wurde nach der Mobilisierung wieder diffus verteilt.
- Typ „klein“ unterscheidet sich nur durch den geringen Gehalt an Fe vom Typ „Schalenblende“ und ist vom Typ „braun“ geochemisch überhaupt nicht abtrennbar. Angesichts des lokalen und quantitativ unbedeutenden Vorkommens vom Typ „klein“ und der fehlenden Kontrolle über lokale Faktoren ist eine Spekulation über die Quelle des Metallinhalts nicht sinnvoll.

Die postulierte unvollständige Vermischung der Lösungen vor der Fällung führt zu der Frage, welcher zeitliche Ablauf und welche Geometrie den Aufstieg der Formationswässer gekennzeichnet haben könnte, um die Entwicklung der Spurenelementverteilung plausibel zu erklären.

Die Geometrie der Verteilung der Zinkblendetypen und ihr relatives Alter spricht gegen eine rein laterale Zufuhr der erzbringenden Lösungen. Das Modell einer aszendenden, sich von Süden nach Norden ausdehnenden Zufuhr von Lösungen aus den Permoskythschichten und aus dem Basement könnte den mengenmäßig größten Teil der Zinkblendebildung erklären. Die Prägung von Lösungen durch das klastische Permoskyth vor dem Einsetzen einer bedeutenden Metallzufuhr aus größerer Tiefe könnte mit der deutlich höheren Permeabilität zusammenhängen, die einen schnellen lateralen Zustrom als Ergänzung der auf-

gestiegenen Lösungen ermöglicht haben könnte. Auch später aus dem Basement aufsteigende Lösungen könnten in diesem „Formationswasserleiter“ gebündelt worden sein und mögen solange Metalle aufgenommen haben, bis dessen Kapazität an mobilisierbaren Metallen erschöpft war. Der Anteil dieser Zumischung und auch die Migrationsgeschwindigkeit der Lösungen könnte zu Schwankungen geführt haben, die die häufigen Zonierungen im Zinkblendentyp „dunkelblau“ hervorriefen. Die Geometrie dieser Zirkulation entspräche einer voll entwickelten, in der Tiefe weit nach Norden ausgreifenden Konvektion. Kaum abschätzbar wären dagegen die Zirkulationsmuster, die sich während der Umstellung von der langsamen kompaktionsbedingten Aufwärtsmigration bis zur Konvektion ergaben. Man könnte sich vorstellen, daß bereits während der Aufwärtsmigration, infolge konduktiver Aufwärmung, eine verstärkte Lösung von Metallen erfolgte. Weiterhin könnte der beginnende Aufstieg heißer Wässer in der Tiefe den Wasserkörper im Porenraum der Karbonatplattform weiträumig angehoben haben, bevor die Lösungen aus der Tiefe selbst die späteren Lagerstätten erreichten. Da das regionale Maximum des Wärmeflusses vermutlich südlich der Karawanken lag, müßte folglich innerhalb der höheren Karbonatplattform ein Formationswasserstrom nach Norden erzeugt worden sein.

Es muß nochmals betont werden, daß die oben angestellten Überlegungen auf nicht überprüfbaren oder nicht quantifizierbaren Annahmen beruhen und damit spekulativ sind. Es sollte jedoch ein potentiell bedeutender Steuerungsfaktor exemplarisch im Detail dargestellt werden.

Vielleicht können Phänomene wie enge Zonierungen auch ausschließlich durch pH- und Eh-Wechsel erklärt werden, wobei auch in diesem Fall nach der ursächlichen Steuerung zu fragen wäre. Komplexe chemische Prozesse in übersättigten Lösungen, insbesondere im Zusammenhang mit Schalenblenden, sowie topochemische Faktoren (z.B. Vererzung in Raibler Schichten, vergl. SCHROLL, 1953a) sind kaum untersucht, so daß detaillierte Überlegungen nicht sinnvoll erscheinen. Eine Modellierung dieser Einflüsse könnte in der Zukunft helfen, die Bedeutung der Einzelfaktoren und ihre Steuerung zu charakterisieren.

Fazit: Die Leuchterscheinungen der Zinkblendetypen sind praktisch unabhängig von der Anregungsenergie. Blaue Lumineszenz ist vermutlich auf die Eigenanregung des Zinks, dunkle Lumineszenz auf Fe zurückzuführen. Cu hat bei der Erzeugung roter Lumineszenz eine große Bedeutung. Positive Trends zwischen Spurenelementen bestehen bei der Assoziation Fe-Ti-(Ge-As) sowie Cu-Cd-Ag-Pb. Die Spurenelementverteilung weist für die meisten Zinkblendetypen signifikante Unterschiede auf. Die Abfolge der Zinkblendetypen zeigt, über die gesamten Karawanken korrelierbar, diskontinuierliche Trends bezüglich der Kristallisationsform und der Spurenelement-Zusammensetzung.

4.3.2. Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden und Sulfaten

Die große Streubreite der Schwefelisotope der Sulfiderze entspricht überwiegend den bereits publizierten Daten aus dem Drauzug (Abb. 33). Es fällt jedoch auf, daß die Isotopenverteilung der Sulfide in Bleiberg dreigipflig, der in Mezica zweigipflig und der im Westteil der Karawanken zwischen diesen beiden Lagerstätten eingipflig ist.

Abb. 33.
Vergleich der bislang publizierten
Schwefelisotopendaten aus dem
Drauzug.

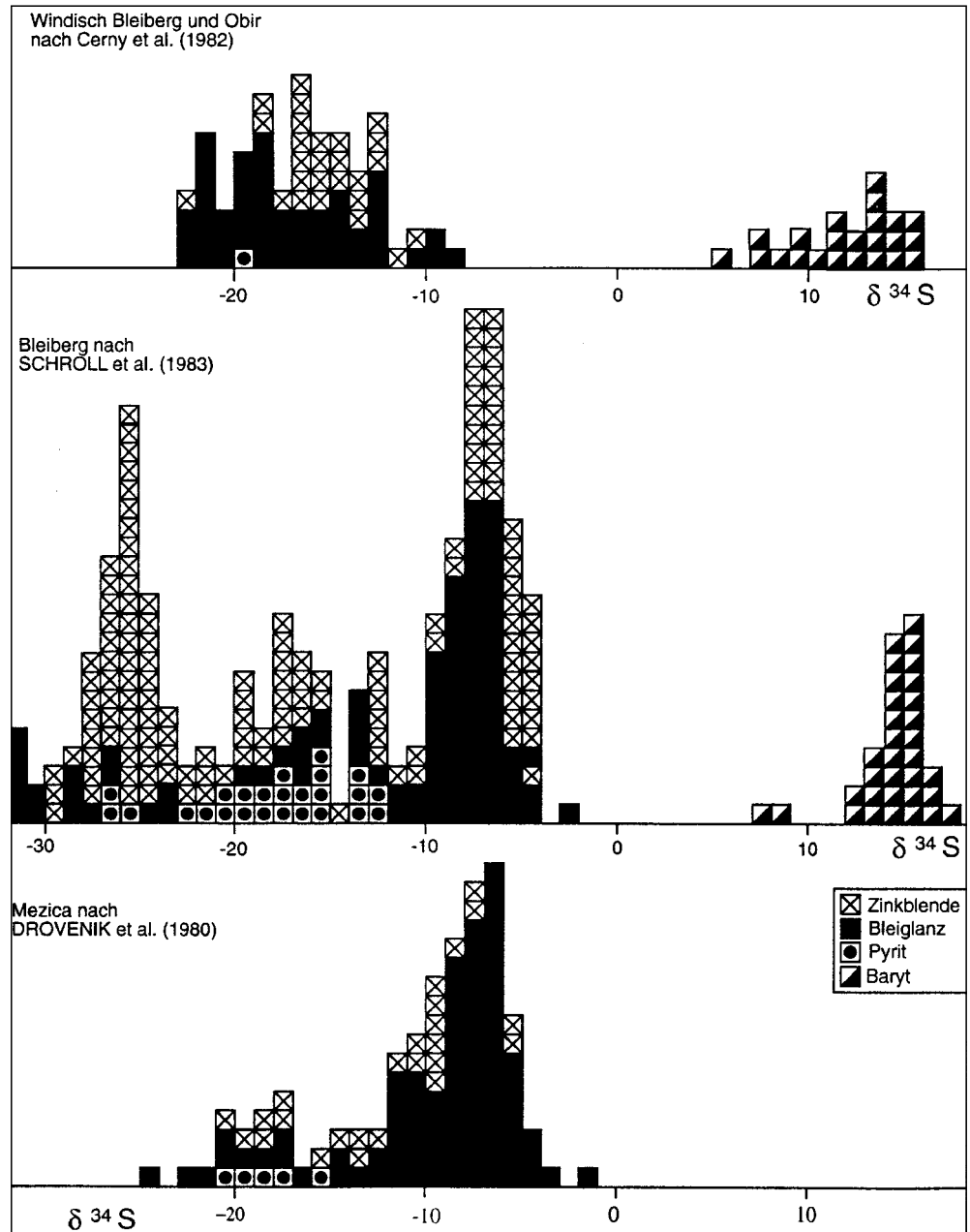
Die Ursachen der mehrgipfeligen Verteilungskurve der Sulfid-Schwefelisotopen im Drauzug sind noch unklar. DROVENIK et al. (1980b) vermuten, daß eine gleiche Anzahl beprobter Eisensulfid-, Bleiglanz- und Zinkblendeproben anstelle einer mehrgipfligen zu einer eingipfligen breiten Verteilung führen würde, mithin die Mehrgipfligkeit durch selektive Beprobung erzeugt wird und letztlich artefaktisch ist.

Dagegen wäre allerdings einzuwenden, daß diese Minerale in sehr ungleichen Mengen vorhanden sind und die insgesamt vorhandenen Daten, auch wenn sie keiner rein zufälligen Beprobung entstammen, die Gesamtverteilung der Sulfidkomponente in grober Näherung besser repräsentieren. Die teilweise mehrgipflige Verteilung scheint danach real zu sein. Die Isotopenverteilung der Sulfide läßt folgende regionale Unterschiede erkennen:

- Ein flaches Maximum der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen -13 und -22 ‰ ist in allen Lagerstätten zu beobachten.
- Sehr hohe Anreicherungen leichten Schwefels von -24 bis -32 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ finden sich nur in Bleiberg.
- Das $\delta^{34}\text{S}$ -Hauptmaximum zwischen -5 und -10 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ ist auf Bleiberg und Mezica beschränkt. Derartige Werte sind in Mezica für Bleiglanz diskordanter Erzkörper des „Union-Systems“ typisch und werden aufgrund ihrer Häufung auf Homogenisierung infolge von Mobilisationsprozessen zurückgeführt (DROVENIK et al., 1980b).

In „Union-System“-Erzkörpern des Minenbereichs Stari Friderih in Mezica wurden jedoch auch $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von -15 bis -20 ‰, also mit identischer Streuung, aber um 10 ‰ über dem in Mezica üblichen Mittelwert festgestellt (DROVENIK et al., 1980b). Der Grund für diese lokale Besonderheit ist unklar (mündl. Mitt. M. DROVENIK, 1992).

Die eigenen Proben aus Erzkörpern des „Union-Systems“ repräsentieren mit $-7,98$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Graben) und $-21,90$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Moreing) stark streuende Isotopenverhältnisse. Leichte S-Isotopenwerte von Bleiglanz der späteren Vererzungsphase kommen also nicht nur im Bezirk



Stari Friderih, sondern auch in Moreing und möglicherweise auch in weiteren Bezirken vor.

Die große Streubreite der Schwefelisotopenverhältnisse von Zinkblenden und ein Mittelwert bei rund -15 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ ist in den Datensätzen aller Lokalitäten festzustellen, wobei die S-Isotopenverteilung von Zinkblenden in Bleiberg dreigipflig, in den Karawanken einschließlich Mezicas aber eingipflig ist.

Positive S-Isotopenverhältnisse wie in einer Probe „kleiner“ Zinkblende vom Südobir sind bislang nur vom Jauken in den Gailtaler Alpen bekannt (SCHROLL, 1984). Anscheinend handelt es sich bei diesem Vorkommen am Jauken gleichfalls um den Zinkblendentyp „klein“ bzw. dessen Mobilisat (Typ „gelb“ – Proben S. ZEEH, 1993). Auch wenn andere Proben von Zinkblenden des Typs „klein“ mit Werten um -12 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ ähnliche Werte wie die anderen grobkörnigen Zinkblendentypen derselben Lokalität aufweisen, so weisen die positiven Meßwerte doch auf spezielle Bedingungen hin. Die Ursache für diese Anreicherung schweren Schwefels in einzelnen Proben des Typs „klein“ bleibt jedoch unklar.

Eine zunehmende Anreicherung leichten Schwefels innerhalb einer Abfolge grobkörniger Zinkblenden zu den später gebildeten Generationen hin (vergl. Kap. 4.2.7.), die in den zwei untersuchten Handstücken gefunden wurde, wird auch von anderen Lagerstätten berichtet (z.B. OHMOTO & RYE, 1979; SCHROLL et al., 1983; GORZAWSKI & FONTBOTÉ, 1988). Möglicherweise führten kinetische Effekte im Mikromilieu zu dieser geringen systematischen Verschiebung. Für Schalenblenden mit typischerweise hoher Anreicherung leichten Schwefels gilt diese Regel offenbar nicht (vergl. Kap. 4.3.1.; vergl. BAYER et al., 1970; OMENETTO, 1979). Aufgrund der starken lokalen Schwankungen der S-Isotopenverhältnisse in den Karawanken besteht keine Aussicht, der jeweiligen Zinkblendegeneration im regionalen Maßstab eine charakteristische Schwefelisotopenzusammensetzung zuzuordnen zu können.

Eine zunehmende geringfügige Anreicherung leichten Schwefels innerhalb einzelner größerer Bleiglanzkristalle wird von SCHROLL et al. (1983) in Bleiberg und von AULT (1959) in Missouri/USA erwähnt. Auch hier könnten kinetische Effekte von Bedeutung sein. Parallele Spurenelementuntersuchungen zu etwaigen Zonierungen liegen leider nicht vor. Der Vergleich von Bleiglanz unterschiedlicher paragenetischer Stellung zeigt je nach Lagerstätte verschiedene isotopische Trends (vergl. OHMOTO & RYE 1979).

Die geringere Streubreite der Schwefelisotopen von Pyrit und die Bündelung der Werte um -19‰ $\delta^{34}\text{S}$ ist in allen Datensätzen aus dem Drauzug ähnlich.

Die S-Isotopenverhältnisse von „blauem“ Anhydrit und Coelestin als jüngsten Mineralbildungen der tiefen Versenkungsdiagenese entsprechen mit $+16$ bis $+20\text{‰}$ Ergebnissen von SCHROLL & WEDEPOHL (1972).

Die Schwefelisotope von Baryt weisen mit einer Streuung zwischen $+10$ und $+17\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$ und einem Mittelwert bei $+13\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$ ähnliche Verhältnisse wie bei CERNY et al. (1982) auf. Die Meßwerte von Bleiberg (SCHROLL et al., 1983) konzentrieren sich um einen Mittelwert nahe $+15\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$.

Der extrem positive S-Isotopenwert einer kluftgebundenen Barytprobe aus bitumenhaltigen, rhätoliassischen Schichten ($+31,2\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$) könnte theoretisch auf mobilisierte altpaläozoische Evaporite zurückgeführt werden, wobei jedoch die Quelle unklar bleibt. Wesentlich wahrscheinlicher ist jedoch, daß durch die starke Erwärmung, die mit der Bildung des „zonierten Blockkalzits“ erfolgte, das ehemals C_{org} -reiche Sediment so schnell reduziert wurde, daß ein starkes Defizit an SO_4^{2-} entstand und infolge reaktionskinetischer Effekte (OHMOTO & RYE, 1979) in den verbleibenden Sulfationen schwerer Schwefel stark angereichert wurde. Eine ähnliche, noch extremere Anreicherung schweren Schwefels ($+50,5\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$) erwähnen SCHROLL & PAK (1980) in einer Barytprobe aus einer Kalzitkluft in mitteltriassischen Schichten des Ostalpins (Ostrand des Wiener Beckens). Sie sehen diese Mineralisation im Zusammenhang mit jungem, an Brüchen aufsteigendem Thermalwasser und Erdölmigration, da der Kalkspat bituminöse Einschlüsse enthält. Die extrem positiven $\delta^{34}\text{S}$ -Werte beider Proben sind offenbar unter vergleichbaren Bedingungen entstanden. Die Isotopenzusammensetzung des kluftgebundenen Baryts unterscheidet sich stark von dem der Baryte in den Erzkörpern der obertriassischen Schichten. Die Sulfatkomponente des kluftgebundenen Baryts stammt offenbar aus dem Umgebungsgestein. Eine genetische Verknüpfung von Baryt der zweiten Vererzungsphase mit diesem isolierten Barytvorkommen bzw. eine stratigraphische Reichweite der zwei-

ten Vererzungsphase bis in rhätoliassische Schichten ist daher höchst unwahrscheinlich.

Als Quellen des Sulfatschwefels in Baryten der triassischen Erzkörper kommen oberpermisch-triassische Evaporite und im Porenwasser des Sedimentstapels gelöstes, nicht reduziertes Meerwassersulfat in Frage. Die Zusammensetzung des Meerwassersulfats dieses Zeitabschnitts (FAURE, 1986) verschiebt sich von $+12$ zu $+17\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$. Fraktionierungseffekte treten bei der Mobilisation des Sulfats und der Mineralbildung in diesem Fall kaum auf (FAURE, 1986).

Deutliche Fraktionierungen und Anreicherungen leichten Schwefels entstehen jedoch bei der Reduktion von Sulfat zu Sulfid. Nach OHMOTO & RYE (1979) sowie NIELSEN (1985) ruft insbesondere eine langsame und unvollständige bakterielle Sulfatreduktion in offenen Systemen die breite Streuung der Isotopenverteilung und die starke Anreicherung leichten Schwefels hervor. Der Fraktionierungseffekt ist nach BELY (1988) in reduzierendem Milieu rezenter ozeanischer Sedimente mit einer Verschiebung von durchschnittlich -47‰ und maximal -70‰ $\delta^{34}\text{S}$ deutlich stärker als in Laborexperimenten beobachtet (vergl. NAKAI & JENSEN, 1964). Nach OHMOTO & RYE (1979) und FAURE (1986) ist eine Verschiebung von -50‰ $\delta^{34}\text{S}$ typisch für Sulfide in euxinischen Sedimenten. Ähnliches stellen SCHWARCZ & BURNIE (1973) ausschließlich für klastische Systeme fest. Die bakterielle Fraktionierung der Schwefelisotope erfolgt nach GRINENKO & USTINOV (1990) unter Katalyse durch Enzyme über mehrere Zwischenstufen innerhalb des Zellkörpers. Weitere Kriterien für eine biologische Fraktionierung von Meerwassersulfat sind nach NIELSEN (1985) starke lokale Schwankungen von S-Isotopenverhältnissen bis hin zu Handstückdimension.

Stark negative Schwefelisotopenverhältnisse könnten aber auch als Folge von thermisch bedingtem Zerfall schwefelhaltiger organischer Substanz entstehen (NIELSEN, 1985; vergl. z.B. -37‰ $\delta^{34}\text{S}$ von H_2S bei Aachen nach BAYER et al., 1970). Allerdings sind systematische Untersuchungen von Fraktionierungseffekten als Folge derartiger Zerfallsprozesse nicht bekannt. Ein Gutteil der Anreicherung leichten Schwefels aus zerfallener organischer Substanz könnte aus biogener Sulfatreduktion vererbt sein.

Direkte thermische Sulfatreduktion unter natürlichen Bedingungen setzt im allgemeinen Temperaturen von über 250°C voraus (NIELSEN, 1985), wird unter einfachen Laborbedingungen jedoch auch bei tieferen Temperaturen beschrieben (KAJIWARA et al., 1969). Unter Mitwirkung von Katalysatoren wie organischen Komponenten sowie H_2S (ORR, 1974) oder Methan (KROUSE et al., 1988) ist thermische Reduktion in der Natur auch bei tieferen Temperaturen möglich ($>80^\circ\text{C}$; ORR, 1974), doch erfolgt durch die schnelle und annähernd vollständige Reaktion (vergl. GRINENKO & USTINOV, 1990) typischerweise nur eine geringe Fraktionierung. Kennzeichnend für thermische Sulfatreduktion unter Gleichgewichtsbedingungen ist eine schwächere Anreicherung von leichtem Schwefel in Eisensulfid gegenüber Zinkblende und in dieser gegenüber Bleiglanz ($\text{PbS} < \text{ZnS} < \text{FeS}_2$ $\delta^{34}\text{S}$; KAJIWARA et al., 1969; GROOTENBOER & SCHWARCZ, 1969). Der Trend in den Sulfiden des Drauzuges ist jedoch ganz anders ($\text{FeS}_2 < \text{PbS} < \text{ZnS}$ $\delta^{34}\text{S}$), was auf ein ausgeprägtes thermodynamisches Ungleichgewicht hindeutet. Diese für niedrigthermale Sulfidbildungen typischen Ungleichgewichte liefern bei Anwendung thermischer Fraktionierungskonstanten für Sulfidmineralpaare (z.B. nach KAJIWARA et al., 1969) zur Berechnung der Bildungstemperatur Ergebnisse von mehreren 100°C bis zu Minustemperaturen, was offen-

sichtlich absurd ist. Das Fraktionierungspotential der thermischen Sulfatreduktion liegt bei 0 bis -25‰ $\delta^{34}\text{S}$, so daß, ausgehend von der isotopischen Zusammensetzung des triassischen Meerwassersulfats, maximal ein Sulfidwert von -13‰ $\delta^{34}\text{S}$ und nach der Verteilungskurve von OHMOTO & RYE (1979) eine Häufung der Werte zwischen etwa 0 und -10‰ $\delta^{34}\text{S}$ zu erwarten ist. Also kommen nur die Isotopenverteilungen zwischen -5 und -10‰ $\delta^{34}\text{S}$ von Mezica und Bleiberg für eine derartige Herkunft in Frage. Auf der anderen Seite könnte eine solche Isotopenverteilung, einschließlich schwach positiver Isotopenwerte des Zinkblendetyps „klein“, auch aus biogener Sulfatreduktion in flachmarinem Milieu (OHMOTO & RYE, 1979) hergeleitet werden.

Die große Streubreite der Schwefelisotope in ostalpinen triassischen Lagerstätten und das Vorherrschen leichten Schwefels wurde von verschiedenen Autoren auf die biogene Reduktion von Sulfat aus triassischem Meerwasser zurückgeführt (z.B. SCHROLL & WEDEPOHL, 1972; DROVENIK et al., 1979, 1980b). Eine solche Aussage kann sich jedoch nur auf die Schwefelkomponente der Vererzungen beziehen und darf keinesfalls auf die Metallkomponente übertragen werden. Aufgrund der oben angeführten Kriterien für biogenes Sulfid wird die eingipflige flache Isotopenverteilung in den Karawanken, die auch in Bleiberg und Mezica vorhanden ist (siehe Abb. 33), auf die primär biogene Reduktion von Meerwassersulfat zurückgeführt. Im Fall des Verteilungsmaximums zwischen -5 und -10‰ $\delta^{34}\text{S}$ in Bleiberg und Mezica könnte die relativ starke Bündelung der Werte analog zu verschiedenen höherthermalen Lagerstätten als Hinweis auf katalytisch geförderte, primär thermische Reduktion von Meerwassersulfat oder Evaporiten gewertet werden.

Nach KAPPEL & SCHROLL (1982) sind extreme Anreicherungen leichten Schwefels von bis zu -32‰ $\delta^{34}\text{S}$ in Bleiberg an euxinische Bereiche des Wetterstein-Dolomits und der Raibler Schichten gebunden. Nach BECHSTÄDT (1978) kommen im westlichen Drauzug bituminöse Gesteine jedoch nicht in Plattformkarbonaten, sondern ausschließlich in der Beckenfazies der Wetterstein-Formation (Partnachschieben und Fellbacher Kalke) vor. Ein schwach euxinisches Milieu kann in diesen Beckenbereichen durch zeitweise hypersaline Verhältnisse (BECHSTÄDT, 1978) und in der Folge durch eine Stratifizierung des Wasserkörpers, fehlende Durchmischung im Beckentiefsten und Aufzehrung des gelösten Sauerstoffs entstanden sein. Aus der frühdiagenetischen Reduktion in diesen Schichten könnte möglicherweise die Schwefelkomponente mit Isotopenwerten von -15 bis -32‰ $\delta^{34}\text{S}$ hergeleitet werden. Eine Migration dieser Schwefelkomponente in die späteren Lagerstättenbereiche ist wahrscheinlich durch Kompaktion der mergeligen Beckensedimente ausgelöst worden.

Relativ schwere Schwefelisotope kommen nach SCHROLL et al. (1983) in Bleiberg besonders im hangenden Wettersteinkalk („Erzkalk“) vor. Eine klare Verknüpfung relativ leichten Schwefels mit der Beckenfazies und relativ schweren Schwefels mit der Schwellenfazies wie in Gorno (FRUTH & MAUCHER, 1966) ist aber in Bleiberg kaum und in den Karawanken einschließlich Mezicas nicht erkennbar.

Das Fehlen einer sinnvollen gerichteten Veränderung der Schwefelisotopenverhältnisse innerhalb einer Paragenese verschiedener Erzminerale und eine gewisse Bindung charakteristischer Werte an das jeweilige Mineral wird von BAYER et al. (1970) in Proben mehrerer Lagerstätten im Raum Aachen beschrieben. Eine vergleichbare Bindung ist, Bleiglanz ausgenommen, auch in den Angaben von

SCHROLL et al. (1983) und den eigenen Daten angedeutet. Danach ist für die frühesten Bildungen von Zinkblende der schwerste Schwefel, für grobkristalline Zinkblende relativ schwerer Schwefel typisch. Sehr leichter Schwefel ist für Eisensulfide und Schalenblenden unabhängig von der paragenetischen Stellung charakteristisch. Der Vergleich mit Sulfiden der Lagerstätte Raibl (OMENETTO, 1979) zeigt dagegen eine derart ausgeprägte Nord-Süd-Zonierung (leichter zu schwerer), daß eine Mineralbindung der Schwefelisotopenverhältnisse nicht erkennbar ist.

BAYER et al. (1970) folgern aus der Bindung von Mineralen mit bestimmten Schwefelisotopenverhältnissen, daß „die Einzelminerale je nach Angebot an Metall-Ionen aus einem großen und zeitlich \pm konstanten Vorrat an Sulfid-Ionen unter (?) Gleichgewichtsbedingungen für die S-Isotopenverteilung gebildet worden sein müssen“. Nun kann zwar, wie oben für den Drauzug gezeigt, von Gleichgewichtsbedingungen keine Rede sein, aber als Hinweis auf ein kaum begrenztes Reservoir von Sulfid im Sinne eines offenen Systems kann der Zusammenhang zwischen Mineral und Isotopenverhältnis schon gedeutet werden. Daraus folgt aber die Frage, welche Faktoren diesen Zusammenhang gesteuert haben könnten. KUCHA & STUMPFEL (1992) folgern aus der Beobachtung gemischter Valenzzustände von Schwefel in Schalenblenden (und Melnikowitpyrit), daß bei der Bildung grobkristalliner Zinkblenden eine ganz andere Sulfidspezies (S^{2-}) beteiligt war. Diese verschiedenen Schwefelionen sind während der Reduktion wahrscheinlich durch unterschiedliche Fraktionierungspfade und damit auch unterschiedlicher Fraktionierungsbeträge charakterisiert gewesen. Dabei enthielten im Fall der „parallel gebildeten“ Zinkblendetypen „hellblau“ und „Schalenblende“ anscheinend die komplexen Schwefelverbindungen leichtere Schwefelisotopen als die S^{2-} -Ionen. Diese Vermutung muß allerdings noch durch eine entsprechende in situ-Messung überprüft werden.

Wenn man bedenkt, daß in der salzreichen Lösung anscheinend verschiedene Schwermetallionen und verschiedene negativ geladene Schwefelverbindungen in jeweils unbekannten und variablen Konzentrationen koexistierten, die in unterschiedlichem Maße durch Halogenanionen (überwiegend Cl^- ; YARDLEY & BANKS, 1993) komplexiert wurden, wird deutlich, daß viele Untersuchungen nötig sein werden, um die Fraktionierungspfade des Schwefels und die selektiven Reaktionen mit Metallionen zu klären. Variationen von pH, Eh, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit komplizieren das System zusätzlich.

Fazit: Der Schwefel der Sulfatminerale entstammt wahrscheinlich dem Porenwasser und Evaporiten des Sedimentstapels. Die Sulfidkomponente von Erzen des „Union-Systems“ mit relativ schweren Schwefelisotopen (Maximum bei -5 bis -10‰ $\delta^{34}\text{S}$) entstammt möglicherweise katalysierter, primär thermischer Sulfatreduktion. Leichter Schwefel ($<-10\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$) entstammt, möglicherweise zusätzlich durch thermisch bedingten Zerfall organischer Substanz fraktioniert, überwiegend biogen reduziertem triassischem Meerwassersulfat im Porenwasser der Karbonatplattform. Der leichteste Schwefel ($<-20\text{‰}$ $\delta^{34}\text{S}$) entstammt wahrscheinlich dem stärker reduzierenden Milieu der Beckenfazies der Partnachschieben und des Fellbacher Kalkes. Eisensulfide und Schalenblende entzogen bei ihrer Bildung der Lösung selektiv besonders leichten Schwefel. In der Abfolge grobkristalliner Zinkblendegenerationen zeichnet sich, möglicherweise infolge kinetischer Effekte, in den späteren Bildungen eine geringfügige Verschiebung zu leichterem Schwefel hin ab.

4.3.3. Zur Genese der Vererzungsphase

4.3.3.1. Primäre Vererzungsphase

Die primäre Vererzungsphase ist der zentrale Gegenstand einer Diskussion, die auch in der Gegenwart von grundsätzlichen Meinungsverschiedenheiten geprägt ist. Die meisten Argumente basieren auf Datensätzen und Beobachtungen, die außergewöhnlich interpretationsfähig sind. Die bekannten sowie neue Aspekte werden nacheinander diskutiert, auch wenn zu mehreren Problem- punkten keine eigenen Daten vorliegen.

a) Einbindung der Vererzungs- und Gangartminerale in die Karbonatdiagenese

Die frühesten Bildungen der primären Vererzungsphase erfolgten, wie aus den Gefügen ersichtlich (siehe Kap. 4.2.6.), erst nach den syngenetischen Verkarstungsphasen in der Wetterstein-Formation und nach der Bildung des „replacement dolomite“. Es ist unklar, welche absolute Versenkungstiefe in den Karawanken beim Abschluß der flachen Versenkungsdiagenese angenommen werden kann. Die frühere Auffassung ZEEHS (1990), nach der die Erzmineralisation erst nach der Bildung des „klaren Satteldolomits“ einsetzte, wurde inzwischen korrigiert (KUHLEMANN et al., 1992). Mit Hilfe der Zementationsabfolge kann nicht entschieden werden, ob die Vererzung unmittelbar im Anschluß an die Bildung des „replacement dolomite“ einsetzte oder ob sie relativ spät vor der Bildung des „klaren Satteldolomits“ erfolgte.

Fazit: Die Wertmetallvererzung ist nach Abschluß der flachen Versenkungsdiagenese bei mittlerer bis tiefer Versenkung entstanden.

b) Zinkblende-Generationen versus zyklische Vererzung

Die charakteristischen Zinkblende-Generationen finden sich in Erzkörpern unterschiedlicher Form, sowohl in „Erzrhythmiten“ (STRUCL 1984) als auch in irregulären und diskordanten Erzkörpern, und erscheinen in allen stratigraphischen Niveaus von der tieferen Wetterstein-Formation bis zur ersten Karbonatsequenz der Raibler Schichten. In den höheren vererzten Niveaus wurde meist nicht mehr die vollständige Abfolge der Zinkblendetypen gefunden, sondern überwiegend nur der Typ „dunkelblau“. Die Abfolge der Typen „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ konnte dennoch in einem kluftgebundenen Erzvorkommen in braunem norischem Dolomit beobachtet werden. Es ist anzunehmen, daß die scheinbare Unvollständigkeit der Zinkblendetypen lediglich auf die geringe Anzahl der Erzvorkommen und somit auf lokale Faktoren zurückzuführen ist.

Die Annahme einer sedimentären bis frühdiagenetischen Bildung der Vererzung (STRUCL, 1984 u.a.) impliziert, daß die einzelnen konkordanten Erzkörper durch wiederholte Zufuhrphasen gebildet wurden. SCHROLL (1984) geht von einer zyklisch wiederkehrenden, kurzzeitigen Erzzufuhr in Zeitabständen bis 3 Mio. Jahren aus. Als steuernder Mechanismus eines zyklischen Aufstiegs wird von HEIN (1986) „tectonic pumping“ angeführt. Dieser Mechanismus kann jedoch, wenn wie im vorliegenden Fall kaum stärker komprimierbare Gesteine vorherrschen, bei Metallgehalten von maximal wenigen hundert ppm in den erzbringenden Lösungen (eher wenigen 10er ppm; z.B. ANDERSON, 1975) nicht die zur Bildung massiver Erzkörper erforderlichen Lösungsvolumina transportieren (SIBSON, 1981).

Die zyklische Fällung einer regional korrelierbaren, durch die geochemische Zusammensetzung gekennzeichneten, paragenetischen Abfolge von Zinkblendetypen kann nicht zufällig entstanden sein. Zur Erklärung müßten Steuerungsmechanismen angenommen werden, die aufgrund der vielfachen Wiederholung von grundsätzlicher geochemischer Bedeutung sein müssen. Dies wäre bei einer kontinuierlichen geochemischen Entwicklung, z.B. einer generellen Zunahme der Spurenelementgehalte, vielleicht vertretbar. Da die Abfolge der Zinkblenden aber durch eine diskontinuierliche geochemische Entwicklung gekennzeichnet ist, müssen derartige Mechanismen im vorliegenden Fall abgelehnt werden. Die geochemische Entwicklung der Zinkblende Abfolge kann jedoch durch einen länger andauernden, alle vererzten Horizonte umfassenden Mineralisationsakt plausibel erklärt werden. Durch diese Annahme entfällt das Problem unbekannter Steuerungsmechanismen von grundsätzlicher Bedeutung.

Auch MCLIMANS et al. (1980) und VIETS et al. (1992) schließen aus der regionalen Korrelierbarkeit von Zinkblendetypen in Pb-Zn-Lagerstätten Amerikas (MVT), daß die Bildung dieser „Zinkblende-Stratigraphie“ auf das lang andauernde Durchströmen warmer, salzreicher, metallreicher Formationswässer zurückzuführen ist.

Die stratigraphische Reichweite von Zinkblenden der Abfolge „hellblau“ – „rot“ – „dunkelblau“ bis in den unteren Hauptdolomit deutet auf eine frühestens mittelnorische, wahrscheinlich aber etwas spätere Bildung der Zinkblendetypen hin.

Fazit: Die regional korrelierbare Abfolge von Zinkblendegenerationen entstand vermutlich durch anhaltendes Durchströmen metallreicher Lösungen und nicht durch den zyklischen, kurzzeitigen Aufstieg infolge einzelner hydrothermalen Phasen oder „tectonic pumping“ mit nachfolgender zyklischer Ausfällung.

c) Fazieskontrolle der Vererzung

Nach BECHSTÄDT (1975a, 1975b, 1978), ZEEH (1990) und ZEEH & BECHSTÄDT (1993) sind „grüne Mergel“, schwarze Brekzien und Calichekrusten („milchige Flächen“ nach HOLLER, 1936) begleitet von Aufarbeitungshorizonten, Evaporitpseudomorphosen und Trockenrissen, kennzeichnend für kurzzeitige Phasen der Verlandung. Diese „Bleiberger Fazies“ ist durch eine hohe und verschiedenartige, teilweise durch Verkarstung erzeugte Porosität charakterisiert. Inter- bis supratidale Karbonate mit ehemals erhöhter Porosität kommen auch in anderen Fazieszonen vor.

Die Hochzone der „Bleiberger Fazies“ kann nach ZEEH (1990) aufgrund oxidierender Bedingungen nicht extern-synsedimentär durch Sulfide vererzt worden sein. Auch in Riff- oder Rückriffbereichen, die in Mezica (Revier Graben) vererzt sind, herrschten vermutlich oxidierende Bedingungen. Rezent submarin austretende Erzlösungen stabilisieren sich in den topographisch tiefsten Strukturen durch Dichteunterschiede über längere Zeiträume, bevor nach der Aufzehrung des gelösten Sauerstoffs Sulfide abgeschieden werden (BÄCKER, 1973). Solche Bedingungen traten auf der Karbonatplattform der Wetterstein-Formation jedoch, wenn überhaupt, nur im tiefsten Teil der Lagune auf. Diese Faziesbereiche sind jedoch nur untergeordnet von der Vererzung betroffen.

Nach der Lithifizierung und Versenkung stellten hingegen die ehemals porösen Karbonate der „Bleiberger Fazies“ bevorzugte Migrationswege dar und boten günstige Fällungsbedingungen für die heißen, metallreichen Lö-

sungen (DZULYNSKI & SASS-GUSTKIEWICZ, 1977; ZEEH, 1990)

Fazit: Die interne Platznahme der Erze in den Karbonaten der ehemals topographisch höchsten Faziesbereiche ist aufgrund des Porositätsmaximums plausibel. Eine extern sedimentäre Vererzung im Bereich der Hochzone ist unwahrscheinlich.

d) Problematik „sedimentärer“ Erzstrukturen

Die Karbonatfazies der feinkörnigen, meist laminierten und relativ tonreichen „Erzrhythmite“ (nach STRUCL, 1984) entspricht den von BECHSTADT (1975b) in Bleiberg untersuchten vererzten Internsedimenten. Auch die in Mezica beprobten „Erzrhythmite“ waren in Hohlräumen verschiedener Größe abgelagert und können als Internsedimente angesprochen werden. Vererzte und unvererzte Internsedimente sind auch am Südobir mehrfach in Haldenmaterial gefunden worden.

Die vererzten Internsedimente enthalten überwiegend kleine, disseminierte Zinkblendekörner der Typen „hellblau“, „rot“ und „dunkelblau“. Der Vergleich mit viel größeren Zinkblendekörnern gleichen Typs in unmittelbar benachbartem, vererztem Mikrit „normaler“ Subtidal- bis Intertidalfazies läßt vermuten, daß die geringe Größe der Körner eine Folge der Wachstumsbehinderung durch Ton ist. DROVENIK & PUNGARTNIK (1987) zeigen am Beispiel von Topla, daß Tonminerale möglicherweise eine Mobilisierung von Zinkblendekörnern verhinderten. Eine reduzierte Permeabilität und kleine Porenräume haben vermutlich nicht nur die angenommene Mobilisation, sondern auch das Kristallwachstum behindert.

Das Vorkommen der gleichen Zinkblendetypen in Internsedimenten und eindeutig metasomatischen Gefügen im umgebenden Gestein zeigt eine gemeinsame und zeitgleiche Bildung an. Die Internsedimente sind also durch Metasomatose auf eine Weise vererzt worden, die primär angelegte Gefüge nachzeichnet. Ein derartiges schein-sedimentäres Erzgefüge kann jedoch z.B. daran erkannt werden, daß in einer gradierten Schichtung in den Einzelschichten die Erzkörner mindestens ebenso groß wie die Karbonatkörner sind, was in einem echten sedimentären Gefüge aufgrund des Dichteunterschieds auszuschließen ist. Für eine spätere Vergrößerung dieser Zinkblendekörner durch diagenetische Anwachszonen fand sich mittels CL jedoch kein Hinweis.

Vererzungen von Internsedimenten wurden schon von BECHSTADT (1975b) in Bleiberg als metasomatische Bildungen erkannt. Es werden jedoch auch Bildungen echter sedimentärer Gefüge von Erz und Karbonat in sekundären Hohlräumen in Mississippi Valley-Typ-Lagerstätten Amerikas (MVT) beschrieben (LEACH & SANGSTER, 1993).

Fazit: Die sogenannten „Erzrhythmite“ werden hier als metasomatisch vererzte Internsedimente gedeutet.

e) Erhaltungspotential frühdiagenetischer Minerale und Massenbilanzprobleme bei Mobilisationen

„Erzrhythmite“ als z.B. von SCHULZ (1968) vermutete Reste der primär angelegten Vererzung sind, in Mezica nach STRUCL (1984) einen Anteil von weniger als 1 % in den stratiformen Erzkörpern umfassend, mengenmäßig unbedeutend. STRUCL (1984) schließt deshalb für Mezica aus, daß die metasomatischen Erze allein aus der Mobilisation sogenannter Erzrhythmite abgeleitet werden könnten.

Das Vorherrschen metasomatischer Erzgefüge ist unbestritten, doch wird von Verfechtern einer primär synsedimentären Anlage der Vererzung eine umfassende Mobilisation postuliert. Einmal gebildete Zinkblende ist jedoch

in reduzierendem Milieu selbst unter grünschiefermetamorphen Bedingungen als stabil anzusehen (SCOTT, 1973). Also müßten als primär gebildete Minerale anstelle von Metallsulfiden Verbindungen wie z.B. Sulfate oder Karbonate angenommen werden. Frühdiagenetische Mineralisationen wie Pyritframboide, sedimentäre Barytnadeln und Gips- oder Anhydritpseudomorphosen sind häufiger zu beobachten; deshalb sollten die entsprechenden Metallverbindungen auffindbar sein.

Für die Existenz derartiger Vorläuferphasen festen Aggregatzustandes oder deren Pseudomorphosen fehlen in den Gefügen der frühdiagenetischen Zemente oder im Mikrit bislang Belege. Nur in den Sulfiderzen selbst kommen Reste von Vorläuferphasen vor, die frühdiagenetischen Ursprungs sein könnten, aber nicht müssen.

STRUCL (1984: S. 310, Taf. 4, Abb. 6) beschreibt als sehr lokale Bildungen z.B. größere Rundkörper aus Zinkblende und Karbonat als Einschlüsse in porösem Pyrit, doch scheinen diese durch Verdrängung organischer Strukturen durch Karbonat und nachfolgend durch Zinkblende hervorgerufen worden zu sein. STRUCL (1984: S. 310, Taf. 4, Abb. 5; Taf. 5 Abb. 5; vergl. auch DROVENIK et al. 1980a: S. 91, Abb. 64) beschreibt allerdings auch verschiedene kleine Zinkblendesphäroide, die denen von RIEDEL (1980) in der Pb-Zn-Lagerstätte Tynagh/Irland beschriebenen und rezenten Bildungen im Lake Kiwu/Ostafrika (DEGENS et al. 1972) ähneln. Die Unterschiede zwischen den Bildungsmilieus lassen jedoch keine genetische Parallelisierung zu, da insbesondere im Lake Kiwu keine Lagerstättenbildung stattfindet (DEGENS et al., 1972). Auch bleibt bei RIEDEL (1980) unklar, wie die verschiedenartigen Sphäroide entstanden sein könnten. Jedenfalls unterscheiden sich Oberflächen- und Internstrukturen der abgebildeten Zinkblendesphäroide deutlich von nach SWEENEY & KAPLAN (1973) meist frühdiagenetisch gebildeten Pyritframboiden.

Angeichts der „mobilisierten“ Erzmengen entsteht für jedes Modell einer synsedimentären bis frühdiagenetischen Vererzung ein Massenbilanzproblem, da das Volumen der „primär abgelagerten“ Erze später durch Kalzit oder Dolomit ersetzt worden sein müßte. Eine direkte Wiederausfällung in den zuvor durch diese Vorläuferphasen verfüllten Hohlräumen scheint z.B. für die irregulär bis teilweise diskordant geformten Erzkörper kaum plausibel. Dieses Problem entfiel, wenn die Metalle im Porenwasser anstatt in Form von metastabilen, festen Phasen in löslichen organischen Komplexen (SAXBY, 1976) existiert hätten. In diesem Fall ist jedoch zu fragen, warum die Wertmetalle nicht ebenso wie die Pyritframboide frühdiagenetisch als Sulfide gefällt worden sind.

Fazit: Die Annahme einer praktisch vollständigen Umkristallisation synsedimentär angelegter Vererzungen wird abgelehnt. Es gibt keine eindeutigen Hinweise für eine frühdiagenetische Bildung von Wertmineralen.

f) Bleisotope; Quelle der Wertmetalle

Nach KÖPPEL (1983) sowie KÖPPEL & SCHROLL (1985, 1988) kann die Herkunft des Bleis aus den Metasedimenten des Altkristallins und untergeordnet des Permoskyths aus der Bleisotopenverteilung abgeleitet werden. Die Isotopenzusammensetzung des Erzbleis von Bleiberg ist von den tiefstgelegenen Vererzungen der „Maxerbänke“ bis ins Karn hinauf einheitlich und kann von der Bleisotopenzusammensetzung des umgebenden Karbonatgesteins und der Triasvulkanite unterschieden werden (KÖPPEL, 1983). Das Erzblei kann also nicht gleichzeitig mit dem Gesteinsblei synsedimentär eingelagert, sondern erst später

ins Karbonatgestein eingebracht worden sein. Auch SCHROLL (1984) räumt ein, daß aufgrund dieses Unterschiedes supergene Quellen als Folge von Verwitterungsprozessen und vulkanische Quellen ausscheiden. Entsprechend können die älteren Vererzungsmodelle von BECHSTÄDT (1975b), BECHSTÄDT & DÖHLER-HIRNER (1983) und STRUCL (1984), die eine externe Anlieferung und Anreicherung von Blei in gelöster Form voraussetzen, nicht mit dem isotopischen Unterschied zwischen dem Erzblei und dem Blei des Umgebungsgesteins (KÖPPEL, 1983) vereinbart werden.

Die Annahme eines extern-sedimentären, niedrigthermalen Zutritts metallreicher Lösungen (SCHNEIDER, 1954) läßt ebenfalls den Unterschied zwischen Erzblei und Gesteinsblei unberücksichtigt, da infolge des externen Zutritts und der angenommenen späteren Mobilisierung (SCHNEIDER, 1972) eine Vermischung von Erz- und Gesteinsblei angenommen werden muß (vgl. ZEEH, 1990).

Fazit: Die Bleiisotopenverhältnisse stützen das Modell einer azendenten Zufuhr der Lösungen und einer internen Platznahme der Erze.

g) Bildungstemperaturen der Erze

Über die niedrigthermale Laugung der Metalle besteht angesichts des Fehlens charakteristischer mesothermaler Minerale Einigkeit. Dagegen bestehen bezüglich der Bildungstemperaturen der Erze sehr verschiedene Ansichten. Da eigene Messungen von Flüssigkeitseinschlüssen in Erzen der Karawanken keine reproduzierbaren Ergebnisse erbrachten, muß auf entsprechende Ergebnisse aus dem westlichen Drauzug zurückgegriffen werden. Eine ähnliche Temperaturentwicklung im gesamten Drauzug unter Einschluß der Karawanken wird dabei angenommen.

ZEEH (1990) sowie ZEEH & BECHSTÄDT (1993) unterscheiden mit Hilfe der Zementstratigraphie drei Generationen von Fluoriten. In primären Flüssigkeitseinschlüssen von Fluoriten der ersten Generation, die in der ersten Vererzungsphase nach Bleiglanz und vor Baryt gebildet wurden, werden Homogenisierungstemperaturen von 170–195°C ermittelt.

Eine „sedimentäre“ Seltenerdelement-(SEE-)Signatur zuerst gebildeter Fluorite aus Bleiberg wird von MÖLLER et al. (1976) als Hinweis auf normalmarine Bildungstemperaturen gewertet. Die SEE-Signatur muß jedoch nicht im Widerspruch zu den von ZEEH & BECHSTÄDT (1993) ermittelten, hohen Bildungstemperaturen stehen, da auch MÖLLER et al. (1976) selbst bezüglich des chemischen Gleichgewichts zwischen primär gebildeten Fluoriten und dem umgebenden Karbonat Austauschreaktionen für möglich halten. Da das Karbonat bei weitem überwiegt, ist eine Übernahme der marinen SEE-Signatur in die Fluorite nicht verwunderlich. Nach eigenen Beobachtungen und Angaben von HEIN (1986) ist die erste Fluoritgeneration überwiegend in pigmentierter, an Karbonateinschlüssen reicher Form ausgebildet, die auf Verdrängung von Karbonat zurückzuführen ist. Die Primärstrukturen des vormaligen Sediments sind, oft besser als in umkristallisiertem Karbonat, als Geisterstrukturen erkennbar. Eine derartige Verdrängung ist ohne weitgehenden Austausch der SEE und damit ohne eine Übernahme der „sedimentären“ Signatur kaum vorstellbar.

Für Mississippi Valley-type (MVT)-Lagerstätten in den USA werden Homogenisierungstemperaturen in Zinkblenden zwischen 80 und 180°C angegeben (ROEDDER, 1968a, 1971, 1984), so z.B. 120°C für die erste Generation von Zinkblenden im Central Tennessee District (MISRA & LU,

1992). Die Bildungstemperaturen der Zinkblenden des Drauzuges liegen vermutlich in vergleichbarem Rahmen, da sich in den Fluoriteinschlüssen vermutlich ein Temperaturmaximum in der Spätphase der primären Vererzung widerspiegelt.

Fazit: Den von ZEEH & BECHSTÄDT (1993) ermittelten, hohen Bildungstemperaturen von Fluoriten wird hier höhere Beweiskraft zugemessen als SEE-Verhältnissen in Fluoriten, bei denen Austauschreaktionen mit verdrängtem Karbonat anzunehmen sind.

h) Zusammensetzung der erzbringenden Lösungen

Die Zusammensetzung der erzbringenden Lösungen ist in Flüssigkeitseinschlüssen erhalten. ZEEH & BECHSTÄDT (1993) geben für die erste Fluoritgeneration eine Salinität von 18–21 Gew.-% äqu. NaCl an.

Untersuchungen von Solerelikten durch Gesamtgesteinsanalysen kann aus methodischen Gründen nur geringe Aussagekraft zugemessen werden (ROEDDER, 1958). WOLTER & SCHNEIDER (1983, 1985) sowie WOLTER (1990) stellen mittels dieser Methode fest, daß die Lösungen an NaCl und teilweise an $MgSO_4$ gesättigt gewesen sind. Höchste Salinitäten werden diskordanten, kaum geringere Salinitäten konkordanten Erzkörpern zugeschrieben (WOLTER, 1990).

Vergleiche der Zusammensetzung von Flüssigkeitseinschlüssen in amerikanischen MVT-Erzen mit Formationswässern in Erdöllagerstätten zeigen weitgehende Ähnlichkeiten (HALL & FRIEDMAN, 1963; SVERJENSKI, 1984; GIZE, 1993). Danach reichern sich Tiefenwässer generell mit leichtlöslichen Ionen aus diversen, im Gestein fein verteilten Salzen an. Welche Prozesse zu dieser Anreicherung führen, wenn keine größeren Salzlagerstätten im Einzugsgebiet sind, ist nach LEACH & SANGSTER (1993) strittig, da Tone als Membranfilter nach HANOR (1979) vermutlich nur bis 15 Gew.-% äqu. NaCl konzentrieren könnten. Jüngst erfolgte Untersuchungen von Br/Cl und J/Cl-Verhältnissen in Flüssigkeitseinschlüssen von MVT-Erzen aus den USA zeigen jedoch, daß in der Natur höhere Salinitäten auch ohne Lösung von Salzlagerstätten vorkommen und daß die Halogene sogar überwiegend aus nichtsalinaren Quellen stammen (YARDLEY & BANKS, 1993). Andererseits schließen CHANNER et al. (1993) aus dem Br/Cl-Verhältnis von Zinkblende und Dolomit der Lagerstätte Polaris auf die Herkunft der erzreichen Lösungen aus evaporitischen, halitgesättigten Brines mariner Herkunft. Die hochsalinaren, dolomitgesättigten, heißen Lösungen reagieren in der Regel schwach sauer (pH 4–6) und besitzen ein erhebliches Potential zur Lösung und zum Transport von Schwermetallionen (WOLTER & SCHNEIDER, 1985). Die weitaus wichtigste Bedeutung als Komplexbildner haben Chlorionen (SVERJENSKI, 1984; HAYNES & KESLER, 1987); untergeordnet können verschiedene Ionenkombinationen von Schwefel mit Sauerstoff und Wasserstoff (GIZE, 1993) und organische Komplexverbindungen (BARNES, 1983) von Bedeutung sein. Nach ANDERSON (1975) und BARETT & ANDERSON (1982) ist eine H_2S -führende Chloridlösung bei pH 4 (3 m-NaCl) nur bei Temperaturen von über 150°C zum Transport ausreichender Mengen von Pb geeignet; deshalb sei eine externe Schwefelquelle und damit ein Mischungsmodell zu favorisieren. Brines von höherer Salinität ohne oder nur mit Spuren von H_2S können jedoch ein Vielfaches an Pb und Zn (bis mehrere 100 ppm) enthalten (SVERJENSKI, 1984). Das Profil einer Erdölbohrung in tertiären Rotsedimenten am Kaspischen Meer zeigt, daß relativ sulfidreiche und metallarme bzw. sulfidarme und metallreiche Brines in vertikaler Zonierung koexistieren können.

In der Bohrung wurde die Mineralabfolge FeS_2 – ZnS – PbS – Baryt – Kalzit abgeschieden (HANOR, 1979). Das Grundmuster dieser paragenetischen Abfolge ist, lokal modifiziert, offenbar für MVT-Lagerstätten charakteristisch (HALL & FRIEDMAN, 1963; MCLIMANS, BARNES & OHMOTO, 1980; SVERJENSKI, 1984; MISRA & LU, 1992). Die paragenetische Abfolge im Drauzug (KUHLEMANN et al., 1992) ist mit den MVT-Lagerstätten Amerikas vergleichbar.

Fazit: Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen fossilen Pb-Zn-Erze bildenden Lösungen und einigen rezenten hochsalinaren, metallreichen Formationswässern (oil field brines). Diese Ähnlichkeit gilt auch für die Lösungen, die zur Bildung von Pb-Zn-Erzen in den Karawanken geführt haben.

i) Lösungs-, Transport- und Fällungsmechanismen

Aus der Kompaktion mächtiger vorgelagerter Beckensedimente, wie sie HEIN (1986) für das Ladin anführt, kann kein zum Transport des gesamten Metallinhalts der Lagerstätten ausreichender Strom von Formationswässern konstruiert werden (vergl. ZEEH, 1990; LEACH & SANGSTER, 1993). Durch „tectonic pumping“ aufgestiegene Lösungen umfassen nach SIBSON (1981) ein zu geringes Volumenpotential, als daß die vorhandenen Erzmengen auf diese Weise transportiert worden sein könnten. Derartige Prozesse können bei der Bildung von Kluftfüllungen durch Karbonatzemente eine Rolle spielen (SIBSON, 1981).

Angesichts der relativ geringen Versenkung der oberen Wetterstein-Formation von 1000–1500 m im vermuteten Bildungszeitraum von Ober-Nor bis Rhätolias und der hohen Temperatur (170–195°C; ZEEH, 1990) ist eine Wärme-flußanomalie anzunehmen. Der stark erhöhte Wärme-fluß im Zeitraum Ober-Nor bis Unter-Lias (BERTOTTI, 1993) steht im Zusammenhang mit der initialen Öffnung der Tehtys. Dieser Wärme-fluß sollte in den mobilen Zonen mit maximaler Dehnung besonders groß gewesen sein.

Der unterschiedliche Wärme-fluß in Dehnungsbereichen und angrenzenden kontinentalen Schelfbereichen schaffte durch thermisch bedingte Dichteunterschiede günstige Bedingungen zum fortschreitenden Aufbau eines großräumigen Konvektionssystems (vergl. OLSON, 1984). Die Geometrie des Konvektionssystems war vermutlich in der voll entwickelten Form durch einen lateralen Tiefen-zustrom aus nördlichen Richtungen und eine Bündelung und Beschleunigung des Aufstroms an der Südseite des Drauzuges gekennzeichnet, wobei zu Beginn noch keine tieferen Gesteinsschichten in die Zirkulation einbezogen wurden (vergl. Kap. 4.3.1. und 4.3.2.). Die Ausdehnung des Hinterlandes, in dem das in der Tiefe nach Süden strömende und dann aufsteigende Formationswasser ergänzt wurde, ist unklar. Es könnte sich über Hunderte von Kilometern erstreckt haben und auch festländische Bereiche wie z.B. das Vindelizische Land (TOLLMANN, 1985) umfassen, in die meteorische Wässer infiltriert worden sein können (mündl. Mitt. T. BECHSTÄDT, 1993). In diesem Fall könnte auch der hydrostatische Druck durch die Topographie eines erhöhten Festlandes der lateralen Migration zusätzlichen gravitativen Schub (vergl. GARVEN, 1985) vermitteln haben. Die laterale Migrationsgeschwindigkeit der Formationswässer in der Karbonatplattform, in klastischen Schichten des Permoskyths sowie im Basement, könnte ähnlich wie während der Bildung der amerikanischen MVT-Lagerstätten des Ozark-Gebiets einige m pro Jahr (GARVEN, 1985) betragen haben.

Der Aufstieg der Lösungen konzentrierte sich auf präexistierende, im Anis-Ladin am Plattformrand entstandene Störungssysteme (BECHSTÄDT et al., 1978; BECH-

STÄDT, 1979). Der konvektive Aufstieg der Formationswässer wurde durch die karnischen Schiefer aufgrund der niedrigen Permeabilität der tonig-siltigen Klastika beeinträchtigt (POSEPNY, 1893; BECHSTÄDT, 1979; ZEEH, 1990). Nur dort, wo Störungen die Raibler Schichten durchschlagen oder einzelne Schiefer aus unterschiedlichen Gründen ausfallen, sind höhere Schichtglieder erzführend (HOLLER, 1953). Auf solche Bereiche könnte sich der weitere Aufstieg der Brines konzentriert haben, was vermutlich zu größeren Temperaturgradienten und erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten führte. So könnte eine von CERNY (1989) in Bleiberg gefundene, von der Basis des Hauptdolomits bis zu den Maxerbänken mehr als 200 m unter den Ersten karnischen Schiefer greifende vererzte Lösungs- und Kollapsbrekzie auch durch hydrothermale Verkarstungsprozesse erklärt werden. CERNY (1989) nimmt dagegen an, daß reliefgesteuerte, tektonisch induzierte Gleitungen von der vorgelagerten Schwelle diese Brekzie gebildet haben. Derartige, teilweise vererzte und durch eine Matrix aus Tonstein gekennzeichnete Brekzien sowie Brekzien mit einer Matrix aus feingeschichtetem „Erzrhythmit“ oder aus Verwachsungen von Erz und Karbonatzement kleineren Formats sind allgemein verbreitet (BECHSTÄDT, 1975b; STRUCL, 1984). STRUCL (1984) lehnt ein einheitliches Bildungsmodell für diese Brekzien ab, führt aber ebenfalls epigenetische Prozesse wie postsedimentäre Deformation, Lösung und lösungsbedingtes Einbrechen als Einzelfaktoren für deren Bildung an.

Die Sulfidkomponente der Erze der ersten Vererzungsphase ist, wie in Kapitel 4.3.2. diskutiert, aus biogen reduziertem, triassischem Meerwassersulfat zu beziehen. Der Schwefel war wahrscheinlich in Form verschiedener Anionenspezies im Porenwasser gelöst, wobei lokale Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung erhalten blieben. Die „Bleiberger Fazies“ bot durch ihre hohe primäre Porosität den Lösungen die beste laterale Wegsamkeit im Gesteinsverband, wobei sich die metallreichen Lösungen mit zuvor eingedrunenem, sulfidreichem Porenwasser mischen konnten („mixing model“ im Sinne von ANDERSON, 1975; siehe auch BECHSTÄDT, 1979). Der Mischungsprozeß von metall- mit sulfidreichen Brines ist nach LEACH et al. (1993) der effektivste Mechanismus zur Fällung von Sulfidmineralen. Eine Mischung von metallreichen Brines mit gasförmigem H_2S , die nach JONES & KESLER (1991) die Bildung massiver Erzkörper begünstigt, ist aufgrund der heterogenen Schwefelisotopenverteilung unwahrscheinlich, da in einer Gaskappe eine weitgehende isotopische Homogenisierung erwartet werden kann.

In der Beckenfazies der Partnachschichten und in Fellbacher Kalken reduzierter, im Porenwasser gelöster Sulfidschwefel wurde wahrscheinlich infolge zunehmender Auflast mit dem Porenwasser kontinuierlich ausgepreßt und migrierte durch die sich im Hangenden bildenden porösen Plattformkarbonate. Die Migration des gelösten Sulfidschwefels ins Hangende erfolgte wahrscheinlich überwiegend vor dem Eindringen warmer, metalllösender Formationswässer in die weitgehend kompaktierten Bekkensedimente.

Eine gewisse Schwierigkeit dieser Modellvorstellung besteht darin, Schwefel- und Metallkomponente, wie im Fall der frühgebildeten Schalenblende postuliert (vergl. Kap. 4.3.1.), aus einer identischen Quelle zu beziehen, diese jedoch vorübergehend zu trennen und dann teilweise wieder zusammenzuführen. Hier ist zunächst zu bedenken, daß eine weitgehende frühdiagenetische Bindung des reduzierten Sulfidschwefels durch Pyritframboide aufgrund des hohen primären Porenwassergehalts und

des darin gelösten Schwefels gegenüber der unzureichenden Menge an Fe nicht sehr wahrscheinlich ist. Der Überschuß an Schwefel könnte beim kompaktionsbedingten Aufstieg teilweise in den hangenden Plattformkarbonaten zurückgeblieben sein. Weiterhin ist anzunehmen, daß beim späteren Zutritt der Brines aus nicht stöchiometrisch zusammengesetzten, bedingt mobilisierbaren Pyritframboiden zusätzliches Metall freigesetzt worden ist. Da die frühgebildete Schalenblende quantitativ nur eine geringe Rolle spielt, entstehen hinsichtlich der Massenbilanz keine Probleme.

Alternativ zur Anwendung des „mixing models“ im Fall der frühgebildeten Schalenblende und auch der Zinkblende des Typs „hellblau“ könnte auch ein gleichzeitiger Transport von Metall- und Schwefelkomponente nach dem „reduced sulphur model“ erfolgt sein. Die Fällung von Erz müßte dann z.B. durch Abkühlung, Entgasung, pH-Änderung oder Verdünnung (ANDERSON, 1975) hervorgerufen worden sein. Dieses Modell ist nach MCLIMANS et al. (1980) insbesondere bei einer homogenen Isotopenverteilung und regional korrelierbarer Zonierung, unter Annahme relativ saurer Lösungen ($< \text{pH } 4,5$; SVERJENSKI, 1984), plausibel. Die frühgebildeten „Schalenblenden“ sind zwar eventuell isotopisch einigermaßen homogen, doch eine korrelierbare Zonierung liegt offensichtlich nicht vor. Zudem sind im allgemeinen Schalenblenden eher typisch für starke Übersättigung infolge von „fluid mixing“ (LEACH & SANGSTER, 1993). Auch die gelegentliche Einschaltung von Zinkblende des Typs „hellblau“ in Typ „Schalenblende“ ist, unter Einbeziehung der von KUCHA & STUMPFL (1992) an Schalenblenden aus Bleiberg gezeigten Beteiligung metastabiler Thiosulfid/-sulfat-Vorläuferphasen, noch am ehesten durch „fluid mixing“-Prozesse vorstellbar.

Als zusätzliche Schwefelquelle sind Sulfate in der „Bleiberger Fazies“ als Evaporite erhalten geblieben (ZEEH, 1990). Die thermische Reduktion von Evaporiten könnte potentiell zu einem Anstieg des pH und damit zu Karbonatkorrosion geführt haben (ANDERSON & GARVEN, 1987). Korrosionserscheinungen sind im Zusammenhang mit Erzvorkommen weit verbreitet. Die Menge der ehemaligen evaporitischen Sulfatreserven kann nach dem jetzigen Zustand kaum abgeschätzt werden; ihre Bedeutung als Sulfatquelle und Reaktionspartner im Sinne des „sulfate reduction model“ (ANDERSON, 1975) ist deshalb unklar. Wie in Kapitel 4.3.2. diskutiert, ist aufgrund der Schwefelisotopenverhältnisse eine größere Bedeutung dieses Prozesses innerhalb der ersten Vererzungsphase, im Gegensatz zur zweiten Vererzungsphase, wenig wahrscheinlich. Die Korrosionserscheinungen können auch auf andere Prozesse zurückgeführt werden (vergl. z.B. SASS-GUSTKIEWICZ et al., 1982).

Die engräumige Variabilität der Schwefelisotopenverhältnisse (vergl. NIELSEN, 1985; SCHROLL et al., 1983) weist auf die Bedeutung des Mikromilieus bei der Ausfällung der Erze hin. An den Grenzen der ehemaligen faziesbedingten Hohlräume boten sich im Mischbereich zwischen metallreichem Formationswasser im Hohlraum und sulfidreichem Porenwasser im feinkörnigen Gestein günstigste Bedingungen zum Wachstum der Erzkristalle, wobei vorzugsweise am Hohlraumrand Krusten und im Gestein disseminierte Einzelkörner gebildet wurden. Verbrauchte Sulfidschwefelionen wurden vermutlich infolge des geochemischen Gradienten aus dem benachbarten Porenraum des Sediments diffusiv ersetzt, wobei durch kinetische Effekte eine weitere Fraktionierung erfolgt sein könnte (vergl. Kap. 4.3.2.).

Bestimmte Wuchsformen wie Schalenblende oder Melnikovit-Pyrit weisen aufgrund der hohen Kristallnukleusbildung und der nadeligen Strukturen auf eine schnelle Fällung aus relativ stark übersättigten Lösungen hin (ROEDDER, 1968b). Relativ langsame Kristallisationsprozesse kamen aber, wie z.B. im Fall der Zinkblendetypen „dunkelblau“ und „braun“, ebenso vor.

In der Anfangsphase der Erzbildung wurde offensichtlich nur die Sättigungsgrenze von Zinkblende überschritten, wenn man von der lokalen Einschaltung von Eisensulfiden absieht. Bleiglanz blieb zunächst untersättigt. Dies hatte zur Folge, daß die Abscheidung von Bleiglanz unterblieb und die Bleiionen in Lösung blieben und wieder diffus verteilt wurden. Die Sättigung von Bleiglanz wurde erst erreicht, als die Zufuhr von Metallionen aus dem Basement bei weitem überwog. Das Erreichen der Sättigungsgrenze eines Minerals ist angesichts der Vielzahl von Ionen in der Lösung, ihrer Wechselwirkungen und unbekannten lokalen Temperatur-, pH-, Eh- und weiterer Randbedingungen ein komplexer, kaum rekonstruierbarer Vorgang. Da faziesbedingte lithologische Grenzbereiche häufiger vererzt sind, kann man vermuten, daß Austauschreaktionen zwischen Lösung und Gestein die Verschiebung von Gleichgewichten innerhalb der Lösung zur Sättigung hin begünstigten und somit als geochemische Fallen fungierten (vergl. ZEEH, 1990).

Fazit: Die metallreichen Brines stiegen vermutlich im Zusammenhang mit einer endtriassischen thermischen Anomalie entlang vorgeprägter Störungen durch ein großräumiges Konvektionssystem auf. Lösungstau unter den feinklastischen karnischen Horizonten und die Mischung mit Anreicherungen im Porenwasser gelöster schwefelhaltiger Anionen haben wahrscheinlich zur bevorzugten Fällung der Erze in den porösen Karbonaten der obersten Wetterstein-Formation geführt, wobei die lokalen Abscheidungsbedingungen eine wichtige Rolle spielte.

4.3.3.2. Zur Genese der sekundären Vererzungsphase und späterer Mineralisationen innerhalb der Karbonatzement-Generationen

Die Abscheidungsfolge von $\text{ZnS} - \text{FeS}_2 - \text{PbS} - \text{CaF}_2 - \text{BaSO}_4$ in der primären Vererzungsphase scheint sich innerhalb der sekundären Vererzungsphase zu wiederholen. Eine zusätzliche Zinkblendeabscheidung kommt lokal auch nach PbS vor. Alle Zinkblenden der zweiten und späteren Vererzungsphasen entsprechen ausschließlich dem Typ „gelb“ und können nach optischen Eigenschaften nicht unterschieden werden.

Viele beprobte Erzkörper innerhalb der diskordanten „Union“-Vererzung, die nach STRUCL (1984) sicher später als die konkordanten Erzkörper gebildet wurden, enthalten ebenso zumindest Spuren sämtlicher Zinkblendetypen wie die konkordanten und die irregulären Erzkörper. Auch „gelbe“ Zinkblende kommt in allen Typen von Erzkörpern spurenhafte vor. In den beprobten Grubenbereichen war eine Unterscheidung von irregulären Erzkörpern und solchen des „Union-Systems“ nach Geometriekriterien oft schwierig oder nicht möglich. Nach eigenen Beobachtungen bestehen die Minerale streng kluftgebundener Erzkörper nach Texturkriterien im Dünnschliff, im Unterschied zu konkordanten und irregulären Erzkörpern, überwiegend aus Bleiglanz der zweiten Vererzungsphase. Mineralisationen der zweiten Vererzungsphase kommen jedoch in geringer Menge auch in den schichtgebundenen und irregulären Erzkörpern lokal vor. Nach STRUCL (1984) sind Erzkörper der „Union“-Vererzung wesentlich reicher

an Bleiglanz als an Zinkblende. Es wird deshalb angenommen, daß die räumliche Durchdringung älterer irregulärer Erzkörper mit dominierenden Mineralbildungen der ersten Vererzungsphase durch die diskordante „Union“-Vererzung zu dem scheinbaren Vorkommen von Zinkblenden der ersten Erzbildungsphase in Erzkörpern des „Union“-Systems führt.

Von ZEEH & BECHSTÄDT (1993) ermittelte Homogenisierungstemperaturen in Fluorit dieser Mineralisationsphase sind mit 110–145°C (Salinität 22–25 % äqu. NaCl) trotz der höheren Auflast niedriger als in der ersten Vererzungsphase. Auf „wolkigen Satteldolomit“ folgender Fluorit ist aus 85–120°C (Salinität 4–11 % äqu. NaCl) warmer Lösung abgeschieden worden. Trotz der zunehmenden Versenkung fand die spätere Fluoritbildung unter noch niedrigeren Temperaturen statt. Die späteren Vererzungsphasen nach der Bildung des „zonierten Blockkalzit“ enthalten nur Spuren von Zinkblende und Bleiglanz. Es bleibt festzuhalten, daß bei tiefster Versenkung im Oligozän/Miozän die Bildung der späten Karbonatzemente und der Sulfidspuren unter reduzierenden Bedingungen erfolgte (vergl. Kap. 3.3.3.).

Im Unterschied zur ersten Vererzungsphase gibt es bei der zweiten und den weiteren Vererzungsphasen Hinweise, daß Mobilisationen vorhandener Erze von Bedeutung sind und eine weitere primäre Zufuhr aus dem Basement, wenn überhaupt, nur eine relativ geringe Rolle spielte.

Die „gelbe“ Zinkblende wurde aufgrund der ähnlichen optischen Eigenschaften in der zweiten und den späteren Vererzungsphasen und der Spurenelement-Charakteristik als Mobilisat aus den Zinkblenden der vorhergehenden Mineralisationsphase gedeutet. DROVENIK et al. (1980) und DROVENIK (1983) werten die geringere Streuung der Schwefelisotopenverhältnisse gegenüber konkordanten Erzkörpern sowie die extrem geringen Spurenelementgehalte von Bleiglanz (DROVENIK, 1983) als Hinweis für Mobilisationsprozesse. Während die Verarmung an Spurenelementen insbesondere von Ag in Zinkblende und Bleiglanz plausibel erscheint, sind die Vorgänge bei der Mobilisation des Sulfidanteils schwer abzuschätzen. Bei der teilweisen und folglich selektiven Auflösung von Metallsulfiden sollte eigentlich eine Fraktionierung zugunsten des leichten Schwefels zu erwarten sein. Ein solcher, allerdings schwacher Trend ist in den zwei untersuchten Paaren von Zinkblenden der ersten gegenüber späteren Vererzungsphasen auch erkennbar. Der relativ leichte Schwefel in der eigenen Bleiglanzprobe aus Moreing und Proben aus Stari Friderih (DROVENIK et al., 1980) würde diesem Trend nicht widersprechen.

Die auffällige Häufung von Isotopenwerten zwischen –5 und –10 ‰³⁴S in Bleiglanz des „Union“-Systems (DROVENIK et al., 1980) widerspricht jedoch dem erwarteten Trend. Da es keine nennenswerten Mengen von mobilisierbaren, älteren Sulfiderzen mit schwererem Schwefel gibt, kann man eine geringere Streuung der Isotopenverhältnisse im Sinne einer Bündelung ausschließen. Statt dessen könnte eine Zufuhr von Schwefel anderer Herkunft stattgefunden haben, der möglicherweise infolge eines längeren Transportweges isotopisch homogener zusammengesetzt war. Wie in Kap. 4.3.2. ausgeführt, könnte es sich um primär thermisch reduzierten Sulfidischwefel handeln.

Zur Mobilisierbarkeit von Sulfiden in warmen, hochsalinaren und reduzierenden Lösungen und der späteren Wiederausfällung sind keine systematischen Untersuchungen bekannt. Zinkblende wird von SCOTT (1973) unter vergleichbaren Bedingungen als ausgesprochen lösungsresistent angesehen. Bleiglanz ist dagegen, wie von DROVE-

NIK & PUNGARTNIK (1987) in der anisischen Lagerstätte Topla nahe Mezica belegt, in relativ großem Umfang mobilisierbar und allgemein mobiler als Zinkblende. Diese Diskrepanz zwischen der Mobilität von Bleiglanz und Zinkblende läßt auch das starke Vorherrschen von Bleiglanz in der zweiten Vererzungsphase und die Deutung als Mobilisat (nur der Metallanteil) plausibel erscheinen. Auch die von HEIN (1986) beschriebenen Verhältnisse der Seltenerdelemente der späteren Fluoritgenerationen weisen auf Mobilisationsprozesse hin.

Das Bildungsalter der zweiten Vererzungsphase kann nur bedingt eingegrenzt werden. Die Vererzung ist, aufgrund der Bildung nach „klarem Satteldolomit“, höchstwahrscheinlich posttriassisch und, aufgrund der Postdatierung durch „zonierten Blockkalzit“, vermutlich vor dem Ober-Oligozän angelegt worden (siehe Kap. 3.3.3.). STRUCL (1984) nimmt an, daß Umlagerungen und metasomatische Prozesse bei der Bildung der diskordanten Erzkörper des „Union“-Systems bis in das Tertiär anhielten.

Da die „Union“-Vererzung entlang N–S-streichender, listrisch gebogener, W-einfallender Störungen orientiert ist, wird eine Bildung während oder nach der Anlage dieser Strukturen angenommen. Ein derartiges System von Störungen könnte im Verlauf der sinistralen Lateralverschiebung des Drauzuges durch Zerrung erzeugt worden sein. BECHSTÄDT (1978) vermutet etwa ein spätjurassisches Alter der Störungen. Möglicherweise erfolgte die Vererzung jedoch erst im Zusammenhang mit dem von KRALIK (1983), KRALIK et al. (1987), THÖNI (1983), FRANK et al. (1987) und PETSCHICK (1989) im Ostalpin ermittelten hohen Wärme- fluß in der Kreide.

Fazit: Die zweite und spätere Vererzungsphasen werden bezüglich des Metallanteils als Mobilisationen der ersten Vererzungsphase gedeutet. Die bleiglanzreiche, zweite Vererzungsphase ist tektonisch kontrolliert und wurde posttriassisch angelegt.

4.3.3.3. Zur Genese später Gangartminerale und von Erzen der Oxidationszone

Die epigenetischen, „blauen“ Gangartminerale Anhydrit und Coelestin wurden schon von SCHROLL (1953) als späte Bildungen beschrieben. In Bleiberg wurde „blauer“ Anhydrit nach dem „einheitlichen Blockkalzit“ gebildet (ZEEH, 1990). Der in den Karawanken gefundene „blaue“ Coelestin (Fund J. MÖRTL; NIEDERMAYR et al., 1989) bildet nach „wolkigem Satteldolomit“ das letztes Gefügeelement in diesem Handstück, doch wurde das Mineral höchstwahrscheinlich, analog zu Coelestin und Anhydrit Bleibergs, nach „einheitlichem Blockkalzit“ gebildet.

Aus Modellrechnungen und Laboruntersuchungen (GLATER & SCHWARTZ, 1976) ist eine Bildungstemperatur von mindestens 70°C, wahrscheinlich aber 110°C bei der Ausscheidung von Anhydrit aus einer wäßrigen, nicht hypersalinen Lösung anzunehmen. Bei Coelestin ist, anormale Sr/Ca-Verhältnisse ausgeschlossen, von ähnlichen Verhältnissen auszugehen (HOLLAND & MALININ, 1979). Für beide Minerale sind Bildungstemperaturen über 180°C nach den o.g. Autoren unwahrscheinlich. Angesichts der Hebungsgeschichte der Karawanken (VAN HUSEN, 1983), der Wärmegegeschichte der Tertiärbecken einschließlich magmatischer Phasen (SACHSENHOFER, 1992) und der Höhenlage des Coelestinfundes (ca. 1300 m ü. NN) ist eine Bildung nach dem mittleren Ober-Miozän auszuschließen. Aufgrund der relativ hohen Bildungstemperatur erfolgte die Mineralisation beider Sulfate wahrscheinlich noch im Zusammenhang mit der Bildung des „einheitlichen Blockkalzits“.

Die Oxidation der sulfidischen Erze setzte mit dem Beginn der Zirkulation von sauerstoffhaltigem Formationswasser und von Grundwasser ein. Die Infiltration von meteorischem Oberflächenwasser hat schon vor der Ablagerung der ersten fluvialen Sedimente im Ober-Miozän (Rosenbacher Schichten) begonnen, da die Hebung der südlich anschließenden Südkarawanken eher einsetzte (VAN HUSEN, 1983). Wahrscheinlich ist das dort gebildete Grundwasser nicht nur nach Süden, sondern auch nach Norden abgeströmt und hat das ehemalige Vorland der späteren Nordkarawanken beeinflusst.

Die oxidierten Erze sind besonders in den störungsgebundenen Erzkörpern des „Union“-Systems verbreitet (STRUCL, 1984). Die Korrosionserscheinungen und Verdrängungsgefüge von Smithsonit im umgebenden Gestein und in Zementen sind nach den Sauerstoff-Isotopenverhältnissen unter Bedingungen meteorischer Diagenese entstanden (vergl. auch DOLENEC et al., 1983).

Wulfenit wurde offenbar zu verschiedenen Zeiten der Oxidation sulfidischer Erzkörper gebildet. KANAKI (1972) erwähnt das Auftreten von vier Wulfenitgenerationen in einem einzigen Handstück aus Bleiberg; SCHROLL (1949) berichtet von rezent auf Grubenholz aufgewachsenen Wulfenitkristallen. Ältere Wulfenitbildungen sind dunkler gefärbt und reicher an Spurenelementen als jüngere (KANAKI, 1972). Nach SCHROLL (1953a) ist eine dunklere Färbung durch den Gehalt an Cr bedingt (Gehalte über 10 ppm). Derartige Gehalte werden in zwei der drei Proben mit ca. 70 ppm erreicht.

Die Anreicherung von Spurenelementen in einigen, vermutlich relativ früh gebildeten Wulfenitproben ist teilweise bemerkenswert (Kap. 4.2.8.). Einige dieser Elemente sind weder in den Sulfiderzen noch im Karbonatgestein in meßbarer Konzentration vorhanden (Bi, U, V, W, Hg) bzw. gegenüber dem Sulfiderz nochmals angereichert (Cu, As). Nach SCHROLL (1953a) werden in Wulfenit V, W und As, da-

neben vermutlich auch Bi durch die Ähnlichkeit zu As, anstelle von Mo⁺⁶ in das Gitter eingebaut, während Ti und Cu, vermutlich auch U und Hg für Pb⁺² eingebaut werden.

Als Quelle von Mo in Wulfenit wird die alpidische Bildung des Jordisits gesehen, wobei als primäre Quelle einerseits das Karbonat und das Sulfiderz (SCHROLL, 1984), andererseits das klastische Material der karnischen Schiefer (STRUCL, 1984) angeführt wird. Jordisit enthält nach SCHROLL (1953a) außer viel As auch Spuren von Cr, Ti und Sr. Hg, U, Cu und W entstammen möglicherweise den karnischen Schiefern, da nach TAYLOR (1964) diese Elemente in Tonen generell angereichert sind. Auch V stammt vermutlich überwiegend aus den karnischen Schiefern, die nach SCHROLL (1984) durchschnittlich 90 ppm V gegenüber 15 ppm V im Karbonat enthalten. V findet sich nach KANAKI (1972) und STRUCL (1984) in den Mineralen Vanadinit und Descloizit ebenfalls in der Oxidationszone. Nach SCHROLL (1984) war das Obirgebiet, aus dem die untersuchten Wulfenite stammen, einst der bedeutenste Fundort für Vanadinit in den Ostalpen.

Außer im Wulfenit findet nur im Hemimorphit (Ge) und in Vanadin-Mineralen (Cr, Ni, As) eine Anreicherung von Spurenelementen im Vergleich zur sulfidischen Mineralisation statt (SCHROLL, 1953a). Smithsonit behält etwa den primären Cd-Gehalt der Zinkblende, ansonsten wandern durch die Oxidation der Minerale die Spurenelemente aus (SCHROLL, 1953a).

Fazit: „Blauer“ Anhydrit und Coelestin wurden wahrscheinlich beim Abklingen der mittelmiozänen Aufheizung gebildet. Die Oxidation der Sulfiderzlagerstätten setzte mit dem Zutritt von meteorischem Wasser ein, das mit beginnender Hebung der Karawanken im Ober-Miozän das ältere Formationswasser ersetzte. Bei einem Teil der oxidierten Erzminerale, insbesondere bei Wulfenit, war die Neubildung mit einer weiteren Anreicherung von Spurenelementen verbunden.

5. Modell zur Diagenese und Vererzung der obertriassischen Pb-Zn-Lagerstätten und des umgebenden Karbonatgesteins

Der Ablauf der diagenetischen und der erzbildenden Vorgänge soll als Modell im geodynamischen Rahmen zusammenfassend dargestellt werden.

Eine vielfältige frühdiagenetische Zementation erfaßte insbesondere die intra- und supratidalen Horizonte der obersten Wetterstein-Formation mit der höchsten Porosität. Eine durchgreifende Rekristallisations- und Dolomitierungsphase erfaßte mächtige, unregelmäßig begrenzte Schichtkomplexe in der Karbonatplattform.

Die Wertmetallvererzung entstand nach Abschluß der flachen Versenkungsdiagenese, bei mittlerer bis tiefer Versenkung und bei erhöhten Temperaturen. Sie erfolgte durch einen einmaligen, alle vererzten Horizonte von der mittleren Wetterstein-Formation bis zum unteren Hauptdolomit umfassenden Mineralisationsakt, der innerhalb des Zeitraums von Ober-Nor bis Unter-Lias stattfand. Die Metalle wurden durch warme und salzreiche Tiefenwässer aus den triassischen Karbonaten selbst, aus den permotriassischen Klastika und aus dem paläozoischen Basement herausgelöst. Die aufsteigenden Lösungen glichen rezenten hochsalinaren Formationswässern, die aus Erdölbohrungen bekannt sind und ein großes Potential zur

Mobilisation von Metallen aufweisen. Der Aufstieg der Formationswässer erfolgte entlang vorgeprägter Störungen durch ein großräumiges Konvektionssystem.

Die Konvektion wurde durch stark erhöhten Wärmefluß im Zusammenhang mit der initialen Öffnung der Tethys hervorgerufen (Abb. 34).

Die Ausfällung der Erze scheint nahe der Südgrenze der Karawanken eingesetzt und sich dann nach Norden ausgedehnt zu haben. Dabei wurden, nach lokaler Bildung „kleiner“ Zinkblende, zunächst spurenelementarme Zinkblende (Typ „hellblau“) sowie Fe-Ti-As-Ge-reiche Zinkblende des Typs „Schalenblende“ und lokal Pyrit aus Lösungen gefällt, die möglicherweise aus der ladinischen Plattform sowie aus südlich vorgelagerten Beckensedimenten entstammten.

In der Folge wurden, lokal entlang einiger Störungen konzentriert, Cu-Pb-Cd-Ag-reiche Zinkblenden (Typ „rot“) aus einer Lösung ausgefällt, die vermutlich permoskythischen Klastika entstammte. Aus Formationswässern des tieferliegenden metamorphen Basements wurde dann wahrscheinlich zunächst spurenelementarme Zinkblende (Typ „dunkelblau“) ausgefällt, die infolge fortschreitend in-

Abb. 34.
Schemaskizze des Zirkulations-
modells im Ober-Nor bis Lias.

tensiverer Mobilisation in eine Fe-Tl-Ge-reichere Zinkblendeabscheidung überging (Typ „braun“).

Bleiglanz erreichte in der Lösung erst nach der Abscheidung der Zinkblendenabfolge von „klein“ bis „braun“ und nach einer weiteren Bildung von Eisensulfid den Sättigungspunkt.

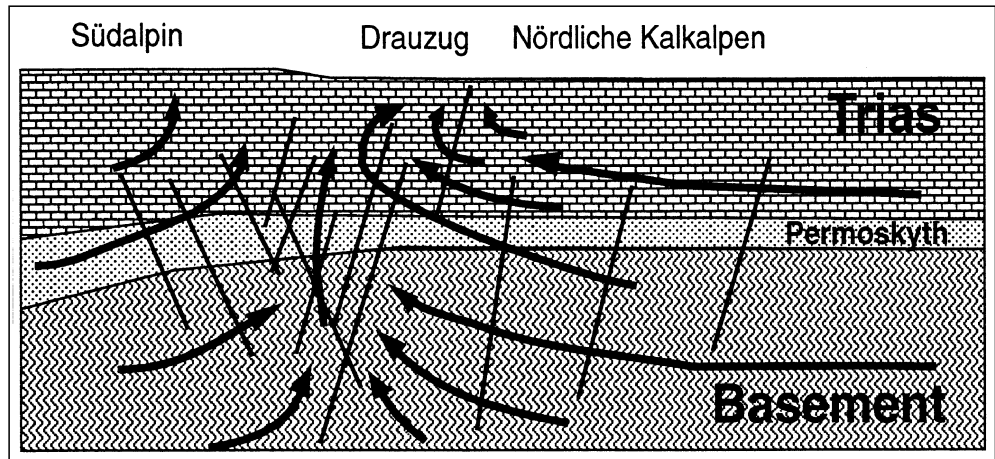
Die aufsteigenden Lösungen stauten sich im Porenwasser unter den feinklastischen karnischen Horizonten. Die bevorzugte Fällung der Erze erfolgte bevorzugt im weiteren Umfeld von Lücken in den Stauhorizonten, wo infolge hoher Temperatur- und Strömungsgradienten metall- und sulfidliefernde Lösungen vermischt wurden und entsprechend günstige Fällungsbedingungen herrschten. Im kleineren Maßstab entstanden die günstigsten Bedingungen für die Mineralbildung in den Horizonten mit der höchsten Porosität, wo die ständige Zufuhr an komplexierten Metallionen am wenigsten behindert war. Ein Wechsel der Eh-Bedingungen hatte dann die Fällung von Fluorit und anschließend die Fällung von Baryt zur Folge. Das Sulfat wurde aus oberpermisch-triassischen Evaporiten, die im Sediment fein verteilt waren, mobilisiert oder war im Porenwasser der Karbonatplattform gelöst.

Der „klare Satteldolomit“ wurde wahrscheinlich im Lias im Anschluß an die erste Vererzungsphase gebildet und verfüllte ein Kluftsystem, das infolge der Riftingprozesse der sich öffnenden Tethys entstanden war (Abb. 34). Die Bildungsbedingungen ähnelten denen am Ende der ersten Vererzungsphase.

Trotz wiederholter orogener Unruhen und thermischer Anomalien vom Dogger bis zum Eozän wurde eventuell neugebildete Kluftporosität anscheinend nicht durch Karbonate zementiert. Es kann nur angenommen werden, daß der Durchfluß ausreichender Mengen karbonatübersättigter Wässer nicht zustande kam.

Die bleiglanzreiche, zweite, tektonisch kontrollierte Vererzungsphase wurde, möglicherweise in der Kreide, durch partielle Mobilisation der älteren Vererzung im Zusammenhang mit der altalpidischen Aufheizung angelegt. Die diagenetischen Prozesse im Zeitraum Dogger bis Eozän bleiben unklar.

Abb. 35.
Schemaskizze des Zirkulations-
modells im Unter-Miozän.



Vier Karbonatzement-Generationen und spurenhafte Mobilisationen von Erzen und Gangart entstanden im relativ kurzen Zeitraum zwischen Oligozän und Mittel-Miozän vor dem Beginn der schnellen Hebung der Karawanken. Diskontinuierliche Wechsel der Temperatur, der Salinität und der isotopischen Zusammensetzung der zementbildenden Formationswässer wurden vermutlich im Zusammenhang mit dem Hebungsverlauf der Zentralalpen vom Chemismus der jeweils durchströmten Gebirgseinheiten gesteuert (Abb. 35, 36). Diese Hebungsvorgänge waren von mindestens vier Phasen intensiver Tektonik und einem hohen Wärmefluß begleitet. Im tief versenkten Schichtstapel der Karawanken herrschte in dieser Phase scheinbar ein normaler bzw. mäßig erhöhter geothermischer Gradient, der jedoch zur Oberfläche hin stark zugenommen haben muß. „Blauer“ Coelestin und Anhydrit wurden beim Abklingen der miozänen Wärmeanomalie gebildet. Die Oxidation der Erze setzte noch vor der Hebung der Karawanken im Ober-Miozän mit der Infiltration von meteorischem Wasser in den Südkarawanken ein. Parallel dazu wurden lokal meteorische Kalzite gebildet. Die tektonische Aktivität und die Oxidation der Erzkörper hält bis heute an.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde am 30. 5. 94 von der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Heidelberg als Dissertation angenommen. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Thilo BECHSTÄDT und Dr. Stefan ZEEH betreut. Herr Prof. Dr. Lluís FONTBOTÉ übernahm das Koreferat. Die Untersuchungen wurden vom Deutschen Akademischen Austauschdienst und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

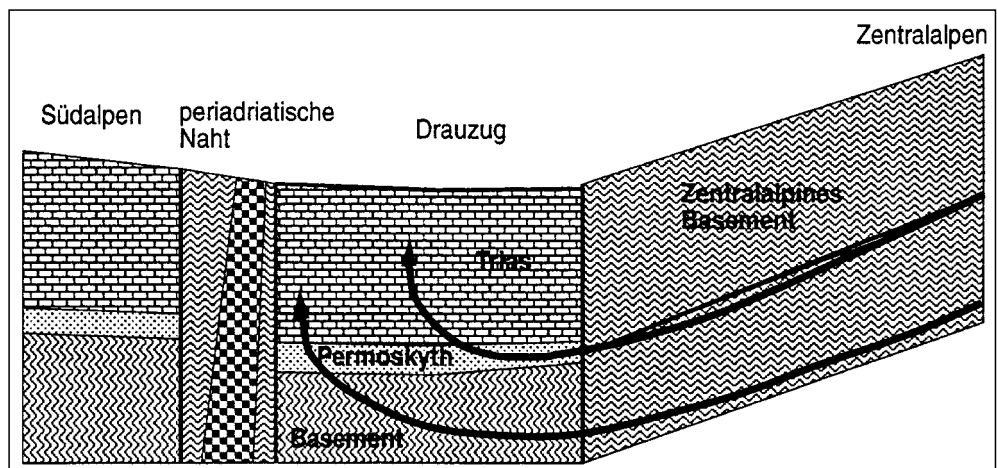
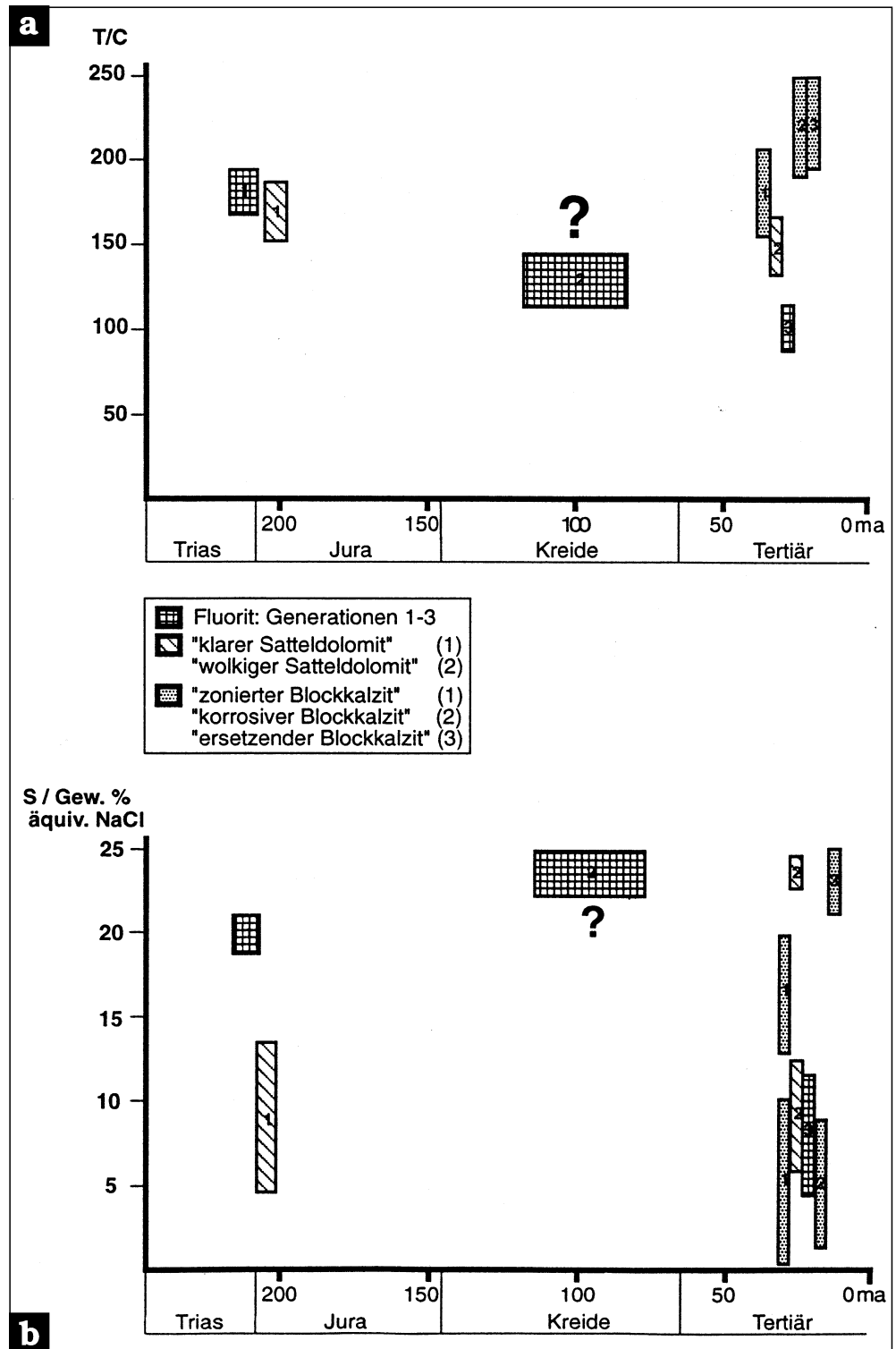


Abb. 36.
Temperatur- und Salinitätsentwicklung von erz- und karbonatfallenden Formationswässern nach Messungen von Flüssigkeitseinschlüssen durch ZEEH & BECHSTADT (1993) seit der späten Trias.



Die Geländearbeit wurde vom Minenbetrieb „Rudnik svinca in cinka Mezica“, Dr. Ivo STRUCL, Michael PUNGARTNIK und Dr. Josef MÖRTL maßgeblich gefördert. Befahrungsgenehmigungen wurden von der Betriebsgesellschaft Petzenlifte, der Almgemeinschaft Wackendorfer Alm, der Forstverwaltung D.I. Steinacher (Miklaushof), Herrn Dipl.-Ing. J. MIHALJEVC (Forstverwaltung Eisenkappel), Fürst M. ORSINI-ROSENBERG (Forst Obir-Grafensteiner Alpe) und Herrn JERLICH (Obir-Tropfsteinhöhlen) erteilt.

Präparationsarbeiten wurden von allen Kollegen und Angestellten des Instituts sowie Herrn KÜNSTLER (MPI Mainz) unterstützt.

Vielfältige Messungen verdanke ich Markus SPITZNAGEL (REM; Min. Inst. Heidelberg), Götz MENGES und Heinz CHRISTMANN (XRD; Geol. Inst. Heidelberg), Herrn JANICKE und Herrn Prof. Dr. EL GORESY (REM/Mikrosonde; MPI Heidelberg), Dr. Jörg BOHSUNG und Herrn Prof. Dr. Kurt TRAXEL (PIXE; MPI Heidelberg), Andy CARTER (Fission Track; Birkbeck College London), Uros HERLEC und Herrn Prof. Dr. Tadej DOLENEC (O/C-Isotopen; Montanist. Inst. Ljubljana) und Herrn Prof. Dr. Joze PEZDIC (S-Isotopen; Inst. Josef STEFAN, Ljubljana).

Hilfreiche Anmerkungen zu Manuskriptentwürfen wurden von Dr. Ralf SCHIEBEL, Thomas RÜFFER, Dr. Stefan ZEEH, Dr. Susanne SCHMIDT und Herrn Prof. Dr. Thilo BECHSTADT beigetragen. Wichtige inhaltliche Impulse gingen von Dr. Ernst PERNICKA (MPI Heidelberg), Dr. David LEACH (Denver), Dr. Ivo STRUCL (Mezica), Prof. Dr. Matija DROVENIK (Ljubljana) und Prof. Dr. Erich SCHROLL (Wien) aus.

Allen genannten Personen und Institutionen sei herzlich für die Unterstützung gedankt.

Meinen Freunden Andreja und Uros HERLEC in Ljubljana, Suzana, Dixi und Anej STRUCL in Crna sowie Familie MÜLLER in St. Georgen/Bleiburg möchte ich von Herzen für die Gastfreundschaft und die vielfältige Hilfe danken.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Britta NEUBOURG. Ohne ihre moralische, fachliche und nicht zuletzt finanzielle Unterstützung hätte die Arbeit nicht fertiggestellt werden können.

Literatur

- ADAMS, J.E. & RHODES, M.L. (1960): Dolomitization by seepage refluxion. – *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **44**, 1912–1920, Tulsa.
- ANDERSON, G.M. (1975): Precipitation of Mississippi Valley-type ores. – *Econ. Geol.*, **70**, 937–942, Lancaster.
- ANDERSON, G.M. & GARVEN, G. (1987): Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. – *Econ. Geol.*, **82**, 482–488, Lancaster.
- ASSERETO, R.L. & KENDALL, C.G. (1977): Nature, origin and classification of peritidal tepee structures and related breccias. – *Sedimentology*, **24**, 153–210, Amsterdam.
- AULT, W. (1959): Isotopic fractionation of sulfur in geochemical processes. – In: ABELSON, P.H. (ed.): *Researches in geochemistry*, Vol. I, 241–259, New York (Wiley).
- BADIOZAMANI, K. (1973): The Dorag dolomitization model – Application to the middle Ordovician of Wisconsin. – *Journal Sed. Petrol.*, **43**, 965–984, Tulsa.
- BÄCKER, H. (1973): Rezente hydrothermal-sedimentäre Lagerstättenbildung. – *Erzmetall*, **26**, 544–555, Weinheim.
- BARETT, T.J. & ANDERSON, G.M. (1982): The solubility of sphalerite and galena in NaCl brines. – *Econ. Geol.*, **77**, 1923–1933, Lancaster.
- BARNES, H.L. (1983): Solubilities of ore minerals. – In: BARNES, H.L. (ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 404–461, New York (Wiley).
- BARTON, P.B. (1973): Solid solutions in the system Cu-Fe-S. Part I: The Cu-S and CuFe-S joins. – *Econ. Geol.*, **68**, 466–474, Lancaster.
- BAUER, F.K. (1970): Zur Fazies und Tektonik des Nordstammes der Ostkarawanken von der Petzen bis zum Obir. – *Jb. Geol. B.-A.*, **113**, 189–246, Wien.
- BAUER, F.K. (1984): Zur Geologie der westlichen Karawanken und zum Verlauf des periadriatischen Lineaments. – *Jb. Geol. B.-A.*, **127/3**, 289–297, Wien.
- BAUER, F.K., CERNY, I., HOLZER, H.-L., VAN HUSEN, D., LOESCHKE, J., SUETTE, G. & TESSENHORN, F. (1983): Erläuterungen zur geologischen Karte der Karawanken 1 : 25.000, Ostteil. – *Geol. B.-A.*, Wien.
- BAYER, H., NIELSEN, H. & SCHACHNER, D. (1970): Schwefelisotopenverhältnisse in Sulfiden aus Lagerstätten der Nordeifel im Raum Aachen – Stolberg und Maubach – Mechnich. – *N. Jb. Miner. Abh.*, **113**, 251–273, Stuttgart.
- BECHSTÄDT, T. (1973): Zykloteme im hangenden Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth (Kärnten/Österreich). – *Festschrift Heiße, Veröff. Univ. Innsbruck*, **86**, 25–55, Innsbruck.
- BECHSTÄDT, T. (1975a): Zyklische Sedimentation im erzführenden Wettersteinkalk von Bleiberg-Kreuth (Kärnten/Österreich). – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **149**, 73–95, Stuttgart.
- BECHSTÄDT, T. (1975b): Sedimentologie und Diagenese des Wettersteinkalks von Bleiberg-Kreuth. Ein Hinweis zur Genese der Blei-Zink-Erze. – *Berg- und Hüttenm. Mh.*, **120**, 466–471, Leoben.
- BECHSTÄDT, T. (1978): Faziesanalyse permischer und triadischer Sedimente des Drauzuges als Hinweis auf eine großräumige Lateralverschiebung innerhalb des Ostalpins. – *Jb. Geol. B.-A.*, **121**, 1–121, Wien.
- BECHSTÄDT, T. (1979): The lead-zinc deposit of Bleiberg-Kreuth (Carinthia, Austria): Palinspastic situation, paleogeography and ore mineralization. – *Verh. geol. B.-A.*, **1978/3**, 221–235, Wien.
- BECHSTÄDT, T., BRANDNER, R., MOSTLER, H. (1976): Das Frühstadium der alpinen Geosynkinalentwicklung im westlichen Drauzug. – *Geol. Rdsch.*, **65/2**, 616–648, Stuttgart.
- BECHSTÄDT, T., BRANDNER, R. & MOSTLER, H. & SCHMIDT, K. (1978): Aborted rifting in the Triassic of the Eastern and Southern Alps. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **156**, 157–178, Stuttgart.
- BECHSTÄDT, T. & DÖHLER-HIRNER, B. (1983): Lead-zinc deposits of Bleiberg-Kreuth. – In: SCHOLLE, P.A., BEBOUT, D.G. & MOORE, C.H. (eds.): *Carbonate depositional environments*. – *Amer. Ass. Petrol. Geol. Mem.*, **33**, 55–63, Tulsa.
- BECHSTÄDT, T., HAGEMEISTER, A., MAUL, B., SCHWEIZER, T. & ZEEH, S. (1988): Palinspastic and Paläogeographie der Obertrias im Ostalpin. – *Bochumer geol. und geotechn. Arb.*, **29**, 6–9, Bochum.
- BELLY, V.M. (1988): A dynamic model of sulfur isotope fractionation in reduced marine sediments. – *Geochem. Int.*, **25/8**, 12–27, Moskau-New York (Wiley).
- BERTOTTI, G. (1993): Thermo-mechanical evolution of the Mesozoic South-Alpine rifted margin. – *Terra nova* **5**, **159**, abstract supplement 1 of EUG VII, Strasbourg – Oxford (Blackwell).
- BETHKE, C.M. (1986): Hydrologic constraints on the genesis of the upper Mississippi Valley mineral district from Illinois Basin brines. – *Econ. Geol.*, **81**, 233–249, Lancaster.
- BILLINGS, G.K. & REGLAND, P.C. (1968): Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). – *Chem. Geol.*, **3**, 135–153, Amsterdam.
- BJØRLYKKE, K., RAMM, M. & SAIGAL, G.C. (1989): Sandstone diagenesis and porosity modification during basin evolution. – *Geol. Rdsch.*, **78/1**, 243–268, Stuttgart.
- BORTNIKOV, N.S., GENKIN, A.D., DOBROVOLSKAYA, G.N., MURAVITSKAYA, G.N. & FILIMONOVA, A.A. (1991a): The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or “disease”? – *Econ. Geol.*, **86**, 1070–1082, Lancaster.
- BORTNIKOV, N.S., GENKIN, A.D., DOBROVOLSKAYA, G.N., MURAVITSKAYA, G.N. & FILIMONOVA, A.A. (1991a): The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or “disease”? – A reply. – *Econ. Geol.*, **86**, 1092–1093, Lancaster.
- BRANDNER, R. (1978): Tektonisch kontrollierter Sedimentationsablauf im Ladin und Unterkarn der westlichen Nördlichen Kalkalpen. – *Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck*, **8**, 317–354, Festschrift W. Heiße, Innsbruck.
- BRANNON, J. (1993): Isotopic constraints for the formation of the Upper Mississippi Valley (UMV) Zn-Pb district, southwest Wisconsin, U.S.A. – Vortrag MVT Workshop, Paris, 15.–18. 2. 1993.
- BRIGO, L., KOSTELKA, L., OMENETTO, P., SCHNEIDER, H.-J., SCHROLL, E., SCHULZ, O. & STRUCL, I. (1977): Comparative reflections on four Alpine Pb-Zn-deposits. – In: KLEMM, D.D et al. (eds.): *Time- and strata-bound ore deposits*, 273–293, Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- BROMLEY, R.G. (1990): Trace Fossils. Biology and Taphonomy. – London (Unwin Hyman).
- BURLEY, S.D., MULLIS, J. & MATTER, A. (1989): Timing diagenesis in the Tartan Reservoir (UK North Sea): Constraints from combined cathodoluminescence microscopy and fluid inclusion studies. – *Marine and Petroleum Geology*, **6/2**, 98–120, Bradford-on-Avon.
- CATHLESS, L.M. & SMITH, A.T. (1983): Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis. – *Econ. Geol.*, **78**, 983–1002, Lancaster.
- CERNY, I. (1977): Zur Fazies und Blei/Zink-Verteilung im „Anis“ der Karawanken. – *Carinthia II*, **167/87**, 59–78, Klagenfurt.
- CERNY, I. (1978): Zur Geochemie „anisischer“ Sedimentgesteine in den Nordkarawanken. – *Carinthia II*, **168/88**, 55–70, Klagenfurt.
- CERNY, I. (1982): Fazies und Pb-Zn-Vererzungen in den Hangenden Raibler Schichten der Draukalkalpen. – *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.*, **28**, 109–120, Wien.
- 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.
- CERNY, I., SCHERER, J. & SCHROLL, E. (1982): Blei-Zink-Verteilungsmodell in stillliegenden Blei-Zink-Revieren der Karawanken. – *Arch. f. Lagerstättenf. Geol. B.-A.*, **2**, 15–22, Wien.
- CHANNER, D.M.DeR., RANDELL, R.N., BRAY, C.J. & SPOONER, E.T.C. (1993): Combined gas and ion chromatographic analysis of fluid inclusions: Application to the Polaris MVT Pb-Zn deposit,

- Canadian Arctic Archipelago, Canada. – In: PARNELL, J., RUFFELL, A.H. & MOLES, N.R. (eds.): Contributions to an international conference on fluid evolution, migration and interaction in rocks. – GEOFLUIDS '93 in Torquay, England, 342–346.
- CHESLEY, J.T. & HALLIDAY, A.N. (1993): Rare earth element variations in fluorite: Investigation of the potential use of fluorite as a geochronometer. – *Terra nova* 5, **454**, abstract supplement 1 of EUG VII, Strasbourg/France, Oxford (Blackwell).
- DEGENS, E.T., OKADA, H., HONJO, S. & HATHAWAY, J.C. (1972): Microcrystalline sphalerite in resin globules suspended in Lake Kiwu, East Africa. – *Mineral. Deposita*, **7**, 1–12, Berlin.
- DEMING, D. & NUNN, J.A. (1991): Numerical simulations of brine migration by topographically driven recharge. – *J. Geophys. Res.*, **96/B2**, 2485–2499, Washington.
- DICKSON, J.A.D. & COLEMAN, M.L. (1980): Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone genesis. – *Sedimentology*, **27**, 107–118, Oxford.
- DOLNÉC, T., KUSEJ, J. & PEZDIC, J. (1983): The isotopic composition of oxygen and carbon in lead and zinc deposits from northern Karavanke. – In: SCHNEIDER (ed.): Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe, 177–188, Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- DOROBK, S.L. (1987): Petrography, geochemistry, and origin of burial diagenetic facies, Siluro-Devonian Helderberg Group (carbonate rocks), Central Appalachians. – *Amer. Ass. of Petrol. Geologists Bull.*, **71/5**, 492–514, Tulsa.
- DROBNE, K., PAVLOVEC, R. & DROBNE, F. (1977): Paleogene larger foraminifera from the area between Mezica and Slovenj Gradec (NW Yugoslavia). – *Academia Scientiarum et artium Slovenica, Classis IV: Historia Naturalis, Razprave – Dissertations*, XX/1, 88 pp., Ljubljana.
- DROVENIK, M. (1983): Mobilization of ore and gangue minerals in some Slovenian mineral deposits. – *Schriftenreihe der Erdwissenschaftlichen Kommissionen*, **6**, 75–82, Wien.
- DROVENIK, M., DUHOVNIK, J. & PEZDIC, J. (1979): Schwefelisotopenuntersuchungen in slowenischen Lagerstätten. – *Verh. Geol. B.-A.*, **1978/3**, 301–309, Wien.
- DROVENIK, M., PLENICAR, M. & DROVENIK, F. (1980a): Nastanek rudisc v VR Sloveniji. (The origin of Slovenian ore deposits). – *Geologija*, **23/1**, 1–163, Ljubljana.
- DROVENIK, M., STRUCL, I. & PEZDIC, J. (1980b): Sulfur isotope composition in the lead-zinc ore deposits of the Northern Karavanke. – *Mining and Metallurgy Quarterly*, **27/4**, 413–426, Ljubljana.
- DROVENIK, M. & PUNGARTNIK, M. (1987): Origin of the zinc-lead ore deposit Topla and its particularities. – *Geologija*, **30**, 245–314, Ljubljana.
- DZULYNSKI, S. & SASS-GUSTKIEWICZ, M. (1977): Comments on the genesis of the Eastern-Alpine Pb-Zn deposits. – *Mineral. Deposita*, **11**, 329–351, Berlin.
- EBERS, M.L. & KOPP, O.C. (1979): Cathodoluminescent microstratigraphy in gangue dolomite, the Mascott-Jefferson City district, Tennessee. – *Econ. Geol.*, **74**, 908–918, Lancaster.
- FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology. – 2nd ed., 589 pp., New York (Wiley & Sons).
- FONTBOTÉ, L. (1981): Strata-bound Zn-Pb-F-Ba-deposits in carbonate Rocks, New aspects of paleogeographic location, facies factors and diagenetic evolution (With a comparison of occurrences from the Triassic of Southern Spain, the Triassic/Liassic of Central Peru and other localities). – *Diss. Univ. Heidelberg*, 192 pp.
- FONTBOTÉ, L. & AMSTUTZ, G.C. (1981): Facies and sequence analysis of diagenetic crystallization rhythmites in strata-bound Pb-Zn-(Ba-F-) deposits in the Triassic of Central and Southern Europe. – In: SCHNEIDER, H.J. (ed): Mineral deposits of the Alps and the Alpine epoch in Europe, 347–358, Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- FRANK, W., KRALIK, M., SCHARBERT, S. & THONI, M. (1987): Geochronological data from the eastern Alps. – In: FLÜGEL & FAUPL (eds.): Geodynamics of the eastern Alps, 272–281, Wien (Deuticke).
- FRIEDRICH, O.M. (1968): Die Vererzung der Ostalpen, gesehen als Glied des Gebirgsbaus. – *Arch. f. Lagerst.forsch.*, **8**, 1–136, Leoben.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – *U.S. Geol. Survey Prof. Pap.*, **440-K**, 12 pp., Washington.
- FRITSCH, W. (1965): Das Kristallin von Mittelkärnten und die Gurktaler Decke. – *Veröff. Haus Natur Salzburg*, **16/3** (Apt. II): 1–27, Salzburg.
- FRUTH, I. (1966): Spurenelemente der Zinkblenden verschiedener Pb-Zn-Vorkommen in den nördlichen Kalkalpen. – *Chemie der Erde*, **25**, 105–125, Jena.
- FRUTH, I. & MAUCHER, A. (1966): Spurenelemente und Schwefel-Isotope in Zinkblenden der Blei-Zink-Lagerstätte von Gorno. – *Mineral. Deposita*, **1**, 238–250, Berlin.
- GARVEN, G. (1985): The role of regional fluid flow in the genesis of Pine Point deposit, Western Canada sedimentary basin. – *Econ. Geol.*, **80**, 307–324, Lancaster.
- GIZE, A.P. (1993): Pb-Zn mineralization associated with North Sea oilfields. – *Vortrag MVT Workshop*, Paris, 15.–18.2.1993.
- GONI, J.C. & RÉMOND, G. (1969): Localization and distribution of impurities in blende by cathodoluminescence. – *Miner. Mag.*, **37** (286): 153–154, Cambridge.
- GORZAWSKI, H. & FONTBOTÉ, L. (1988): Isotopengeochemische Trends (C, O, S, Sr) als Indikatoren der diagenetischen Entwicklung karbonatischer Pb-Zn-(F-Ba-)Lagerstätten. – *Bochumer geol. und geotechn. Arb.*, **29**, 57–60, Bochum.
- GOSEN, G. von (1989): Gefügeentwicklungen, Metamorphosen und Bewegung der ostalpinen Baueinheiten zwischen Nockgebiet und Karawanken (Österreich). – *Geotekt. Forsch.*, **72**, 1–247, Stuttgart (Schweizerbarth).
- GRAFENAUER, S. (1958): Discussion to the article "Mining geological features of the Mezica ore deposit". – *Geologija*, **4**, 229–233, Ljubljana.
- GRAFENAUER, S. (1965): The genetic classification of the lead and zinc deposits in Slovenia. – *Mining & Metallurgy Quarterly*, 165–171, Ljubljana.
- GRINENKO, V.A. & USTINOV, V.I. (1990): Dynamics of sulfur and oxygen isotope fractionation during bacterial reduction. – *Geochem. Int.*, **28/4**, 21–30, Moskau – New York (Wiley).
- GROETENBOER, J. & SCHWARCZ, H.P. (1969): Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sulfide minerals. – *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **7**, 162–166, Amsterdam.
- GRUNDMANN, G. & MORTEANI, G. (1985): The young uplift and thermal history of the Central Eastern Alps (Austria/Italy) – Evidence from apatite fission track ages. – *Jb. Geol. B.-A.*, **128**, 197–216, Wien.
- GÜMLICH, H.-E. & RIEHL, N. (1971): Phosphore der ZnS-Gruppe (II-IV-Verbindungen). – In: RIEHL, N. (ed.): Einführung in die Lumineszenz, 35–109, München (Karl Thieme).
- HABERLANDT, H. & SCHROLL, E. (1950): Lumineszierende Anwachszonen in der Zinkblende von Bleiberg-Kreuth (Kärnten, Österreich). – *Experimentia*, **6/3**, 1–5, Basel.
- HALL, W.E. & FRIEDMAN, I. (1963): Compositions of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and upper Mississippi Valley zinc-lead district. – *Econ. Geol.*, **58**, 886–911, Lancaster.
- HANOR, J.S. (1979): The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. – In: BARNES, H.L. (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 461–508, New York (Wiley Interscience).
- HANTKE, R. (1984): Zur tertiären Relief- und Talgeschichte des Bergeller Hochgebirges etc. – *Eclogae geol. Helv.*, **77**, 327–361, Basel.
- HARDY, L.A. (1987): Dolomitization, A critical view of some current views. – *J. Sed. Petrol.*, **57**, 166–183, Lawrence.
- HAYNES, F.M. & KESLER, S.E. (1987): Chemical evolution of brines during Mississippi Valley-type mineralizations: Evidence from East Tennessee and Pine Point. – *Econ. Geol.*, **87**, 53–71, Lancaster.
- HEIN, U.F. (1986): Zur Geochemie des Fluors im Nebengestein und Spurenelementfraktionierung in Fluoriten der kalkalpinen Pb-Zn-Lagerstätten. – *Berliner geowiss. Abh (A)*, **81**, 119 pp., Berlin.

- HENRICH, R. (1984): Facies, dolomitization and karstification of lagoonal carbonates, Triassic of the Northern Alps. – *Facies*, **11**, 109–156, Erlangen.
- HENRICH, R. & ZANKL, H. (1986): Diagenesis of Upper Triassic Wetterstein reefs of the Bavarian Alps. – In: SCHROEDER, J.H. & PURSER, B.H. (eds.): Reef Diagenesis, 245–268, Berlin Heidelberg New York (Springer).
- HOLLAND, H.D. & MALININ, S.D. (1979): The solubility and occurrence of non-ore minerals. – In: BARNES, H.L. (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 461–508, New York (Wiley).
- HOLLER, H. (1936): Die Tektonik der Bleiberger Lagerstätte. – *Carinthia II*, Sdh. **7**, 1–82, Klagenfurt.
- HOLLER, H. (1953): Der Blei-Zinkerzbergbau Bleiberg, seine Entwicklung, Geologie und Tektonik. – *Carinthia II*, **143**, 35–46, Klagenfurt.
- HOLLER, H. (1960): Zur Stratigraphie des Ladin im östlichen Drauzug und in den Nordkarawanken. – *Carinthia II*, **166/86**, 11–25, Klagenfurt.
- HUSEN, D. v. (1975): Ein Unterkreidevorkommen in den östlichen Karawanken (Kärnten). – *Verh. Geol. B.-A.*, **1975/4**, 297–299, Wien.
- HUSEN, D. v. (1983): Synsedimentäre Gleitschollen großen Ausmaßes im terrestrischen Jungtertiär der Karawanken. – *Geol. Rdsch.*, **73**, 433–445, Stuttgart.
- JONES, H.D. & KESLER, S.E. (1991): Fluid inclusion gas chemistry in East Tennessee Mississippi Valley-type districts: Evidence for immiscibility and implications for depositional mechanisms. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 137–154, Oxford.
- KAHLER, F. (1953): Der Bau der Karawanken und des Klagenfurter Beckens. – *Carinthia II*, Sdh. **6**, 78 pp., Klagenfurt.
- KAJIWARA, Y., KROUSE, H.R. & SAKAI, A. (1969): Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. – *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **7**, 271–277, Amsterdam.
- KANAKI, F. (1972): Die Minerale Bleibergs (Kärnten). – *Carinthia II*, **162/82**, 1–147, Klagenfurt.
- KAPPEL, E. & SCHROLL, E. (1982): Ablauf und Bildungstemperatur der Blei-Zink-Vererzungen von Bleiberg-Kreuth, Kärnten. – *Carinthia II*, **172/92**, 49–62, Klagenfurt.
- KOJIMA, S. (1991): The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite, exsolution, coprecipitation, or “disease”? – A discussion. – *Econ. Geol.*, **86**, 1092–1093, Lancaster.
- KÖPPEL, V. (1983): Summary of lead isotope data from ore deposits of the Eastern and Southern Alps: Some metallogenic and geotectonic implications. – In: SCHNEIDER, H.J. (ed): Mineral deposits of the Alps and the Alpine epoch in Europe, 162–168, Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- 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.
- KÖPPEL, V. & SCHROLL, E. (1988): Pb-isotope evidence for the origin of lead in stratabound Pb-Zn deposits in Triassic carbonates of the Eastern and Southern Alps. – *Mineral. Deposita*, **23**, 96–103, Berlin.
- KOSTELKA, L. (1960): Windisch Bleiberg. – *Carinthia II*, **70/2**, 75–85, Klagenfurt.
- KRALIK, M. (1983): Interpretation of K-Ar and Rb-Sr data from fine fractions of weakly metamorphosed shales and carbonate rocks at the base of the Northern Calcareous Alps (Salzburg, Austria). – *Tscherm. Min. Petr. Mitt.*, **32**, 49–67, Wien.
- KRALIK, M., KRUMM, H. & SCHRÄMM, J.M. (1987): Low grade and very low grade metamorphism in the Northern Calcareous Alps and in the Greywacke Zone: Illitecrystallinity data and isotopic ages. – In: FLÜGEL, H.W. & FAUPEL, P. (eds.): Geodynamics of the Eastern Alps, 164–178, Wien (Deuticke).
- KROUSE, R.H., VIAU, C.A., ELIUK, L.S., UEDA, A. & HALAS, S. (1988): Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. – *Nature*, **33**, 415–419, London.
- KUCHA, H. & STUMPFL, E.F. (1992): Thiosulfates as precursors of banded sphalerite and pyrite at Bleiberg, Austria. – *Miner. Mag.*, **56**, 165–172, Cambridge.
- KUHLEMANN, J., ZEEH, S. & BECHSTÄDT, T. (1992): Datierung von Vererzungsphasen mit Hilfe der Zementstratigraphie: Die Pb-Zn-Lagerstätten des Drauzuges (Österreich, Slowenien). – *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **1992/6**, 719–729, Stuttgart.
- KUHLEMANN, J., ZEEH, S. & KAEVER, M. (1993): Ein Mittelkreide-Vorkommen in den Ostkarawanken (Kärnten-Österreich). – *Jb. Geol. B. – A.*, **136/2**, 463–464, Wien.
- LEACH, D.L., PLUMLEE, G.S., HOFSTRA, A.N., LANDIS, G.P., ROWAN, E.L. & VIETS, J.L. (1991): Origin of late dolomite cement by CO₂-saturated deep basin brines, Evidence from Ozark region, central United States. – *Geology*, **19**, 348–351, Boulder.
- LEACH, D.L. & SANGSTER, D.F. (1993): Mississippi Valley-type (MVT) lead-zinc deposits. – In: KIRKHAM, R.V., DUKE, J.M., SINCLAIR, N.D., THORP, R.I. (eds.): Mineral deposit models. – *Geol. Ass. of Canada Spec. Paper*, in press.
- LEACH, D.L., HOFSTRA, A.N., PLUMLEE, G.S. & VIETS, J.L. (1993): Reaction path calculations of ore deposition in the Ozark region, USA. – in press.
- MARFUNIN, A.S. (1979): Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. – 352 pp., Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- MAUCHER, A. & SCHNEIDER, H.J. (eds.) (1957): Diskussionstagung „Entstehung von Blei-Zinkerzlagerstätten in Karbonatgesteinen“. – *Berg- und Hüttenm. Mh.*, **102**, 225–256, Wien.
- MAUL, B. (1991): Vom vadosen Bereich zur Anchimetamorphose: Diagenese des Oberen Wettersteinkalks der westlichen Nördlichen Kalkalpen. – Unveröff. Diss. Univ. Freiburg, 180 pp..
- MAXWELL, J.A., CAMPBELL, J.L. & TEESDALE, W.J. (1988): The Guelph PIXE software package. – *Nucl. Instr. and Meth.*, **B42**, 218–230, North Holland.
- MAYNARD, J.B. (1983): Geochemistry of sedimentary ore deposits. – 305 pp., New York Heidelberg Berlin (Springer).
- MCINTYRE, W.L. (1963): Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **27**, 1209–1264, Oxford.
- McKENZIE, J.A., HSU, K.J. & SCHNEIDER, J.F. (1980): Movement and subsurface waters under the sabkha, Abu Dhabi, UAE, and its relation to evaporite dolomite genesis. – In: ZENGER, D.H., DUNHAM, J.B. & ETHINGTON, R.L. (eds.): Concepts and models of dolomitization. – SEPM special Publication, **28**, 11–30, Tulsa.
- MCLIMANS, R.K., BARNES, H.L. & OHMOTO, H. (1980): Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwest Wisconsin. – *Econ. Geol.*, **75**, 351–361, Lancaster.
- MIOC, P. & SRIBAR, L. (1975): The Jurassic beds in the North Karavanke Mountains. – *Geologija*, **18**, 87–97, Ljubljana.
- MIOC, P., ZNIDARČIČ, M. & JERSE, Z. (1981): Osnovna Geoloska Karta SFRJ, Ravne na Koroskem, L 33–54, 1 : 100.000. – Geologischer Dienst Belgrad.
- MISHRA, B. & MOOKHERJEE, A. (1988): Geothermometry based on fractionation of Mn and Cd between coexisting sphalerite and galena from some carbonate-hosted sulfide deposits in India. – *Mineral. Deposita*, **23**, 179–185, Berlin.
- MISRA, K.C. & LU, C. (1992): Hydrothermal calcites from the Mississippi Valley-type Elmwood-Gordonville zinc deposits, Central Tennessee, U.S.A., Fluid inclusion and stable isotope data. – *Eur. J. Mineral.*, **4**, 977–988, Stuttgart.
- MÖLLER, P., PAREKH, P.P. & SCHNEIDER, H.-J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of the fluor-spar genesis. – *Mineral. Deposita*, **11**, 111–116, Berlin.
- MÖLLER, P., DULSKI, P. & SCHNEIDER, H.-J. (1983): Interpretation of Ga and Ge content in sphalerite from the Triassic Pb-Zn deposits of the Alps. – In: SCHNEIDER, H.-J. (ed): Mineral deposits of the Alps and the alpine epoch in Europe, pp. 213–222, Berlin – Heidelberg – New York (Springer).
- MÖLLER, P., LÜDERS, V., SCHRÖDER, J. & LUCK, J. (1991): Element partitioning in calcite as a function of solution flow rate, a study on vein calcites from the Harz Mountains. – *Mineral. Deposita*, **26**, 175–179, Berlin.

- NAKAI, N. & JENSEN, M.L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxydation of sulfur. – *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **28**, 1893–1912, Oxford.
- NAKAI, S., HALLIDAY, A.N., KESLER, S.E., JONES, H.D., KYLE, J.R. & LANE, T.E. (1992): Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 417–427, Oxford.
- NIEDERMAYR, G., MULLIS, J., NIEDERMAYR, E. & SCHRAMM, J.M. (1984): Zur Anchimetamorphose permoskytischer Sedimentgesteine im westlichen Drauzug, Kärnten-Osttirol (Österreich). – *Geol. Rdsch.*, **73**, 207–221, Stuttgart.
- NIEDERMAYR, G., BRANDSTÄTTER, F., KIRCHNER, E., MOSER, B. & POSTL, W. (1989): Neue Mineralfunde aus Österreich XXXVIII. – *Carinthia II*, **179/99**, 231–268, Klagenfurt.
- NIELSEN, H. (1985): Sulfur isotope ratios in strata-bound mineralizations in Central Europe. – *Geol. Jb.*, **D 70**, 225–262, Hannover.
- OBERHAUSER, R. (1980): Das Altpaläidikum (Die geologische Entwicklung von der Mittleren Kreide bis an die Grenze Eozän – Oligozän). – In: OBERHAUSER, R. (Red.): *Der geologische Aufbau Österreichs*, 35–48, Wien New York (Springer).
- OHMOTO, H. & RYE, R.O. (1979): Isotopes of Sulfur and Carbon. – In: BARNES, H.L. (ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 461–508, New York (Wiley).
- OMENETTO, P. (1979): Significant ore fabric relationships in the lead, zinc, fluorite and barite deposits of the Triassic provence (Italian Southern Alps). – *Ann. Soc. Geol. Belgique*, **102**, 519–529, Liège.
- OLSON, R.A. (1984): Genesis of paleokarst and strata-bound zinc-lead sulfide deposits in a Proterozoic dolostone, northern Baffin Island, Canada. – *Econ. Geol.*, **79**, 1056–1103, Lancaster.
- ORR, W.L. (1974): Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-study of Big Horn basin paleozoic oils. – *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, **58**, 2295–2318, Tulsa.
- PARK, W.C. & AMSTUTZ, G.C. (1968): Primary “cut and fill” channels and gravitational diagenetic features. Their role in the interpretation of the southern Illinois fluorspar deposits. – *Mineral. Deposita*, **3**, 66–80, Berlin.
- PAULITSCH, P. (1992): Das tiefste Bohrloch der Erde. – *Erdöl, Erdgas, Kohle*, **108/6**, 255, Hamburg.
- PETRASCHECK, W.E. (1931): Die mechanischen Gesetzmäßigkeiten der Bruchtektonik in Bleiberg (Kärnten). – *Zentralbl. Min.*, **1931**, 477–483, Stuttgart.
- PETSCHICK, R. (1989): Zur Warmegeschichte im Kalkalpin Bayerns und Nordtirols (Inkohlung und Illit-Kristallinität). – *Frankfurter geowiss. Arb.*, Serie C, **10**, 258 pp., Frankfurt.
- PIMMINGER, M., GRASSERBAUER, M., SCHRÖLL, E. & CERNY, I. (1985a): Trace element distribution in sphalerites from Pb-Zn ore occurrences of the Eastern Alps. – *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **34**, 131–141, Wien.
- PIMMINGER, M., GRASSERBAUER, M., SCHRÖLL, E. & CERNY, I. (1985b): Anwendung der Ionenstrahlmikroanalyse zur geochemischen Charakterisierung von Zinkblenden. – *Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A.*, **6**, 209–214, Wien.
- PLATONOV, A.N. & TARASHCHAN, A.N. (1967): Red photoluminescence in natural sphalerites. – *Akad. Nauk. SSSR, Dokl.*, **177/2**, 415–417, Moskau.
- POLINSKI, R.K. (1991): Ein Modell der Tektonik der Karawanken, Südkärnten, Österreich. – Unveröff. Diss. Univ. Karlsruhe, 143 pp.
- POSEPNY, F. (1893): Über die Entstehung von Blei- und Zinklagerstätten in aufgelösten Gesteinen. – *Z. für prakt. Geol.*, **1**, 398401, Halle.
- PUNGARTNIK, M., BRUMEN, S. & OGORELEC, B. (1982): Lithologic succession of Carnian beds at Mezica. – *Geologija*, **25/2**, 237–250, Ljubljana.
- RAMOVŠ, A. & REBEK, R. (1970): The development of the Jurassic Beds between Mezica and Slovenj Gradec in the Karavanke Mountains. – *Geologija*, **13**, 105–115, Ljubljana.
- RATSCHBACHER, L., FRISCH, W., NEUBAUER, F., SCHMID, S.M. & NEUGEBAUER, J. (1989): Extension in compressional orogenic belts: The eastern Alps. – *Geology*, **17**, 404–407, Boulder.
- REBEK, R. (1967): *Geologija pasu med Urslojo goru in severnim karavanskim narvom*. – Unveröff. Diplomarbeit Univ. Ljubljana.
- RÉMOND, G. (1977): Applications of cathodoluminescence in mineralogy. – *Journal of Luminescence*, **15**, 121–155, Amsterdam.
- RICHTER, D.K. & ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. – *Geol. Rdsch.*, **70**, 1276–1302, Stuttgart.
- RIEDEL, D. (1980): Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Sphäroiden aus dem Erz der Pb-Zn-Lagerstätte Tynagh, Irland. – *Mineral. Deposita*, **15**, 101–110, Berlin.
- RIEKEN, R. (1988): Lösungs-Zusammensetzung und Migrationsprozesse von Paläo-Fluidsystemen in Sedimentgesteinen des Norddeutschen Beckens (Mikrothermometrie, Laser-Raman-Spektroskopie und Isotopen-Geochemie). – *Göttinger Arb. zur Geol. und Paläont.*, **37**, 116 pp., Göttingen.
- ROEDDER, E. (1958): Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid filled inclusions from minerals. – *Econ. Geol.*, **53**, 235–269, Lancaster.
- ROEDDER, E. (1968a): Temperature, salinity, and origin of the ore-forming fluids at Pine Point, Northwest Territories, Canada, from fluid inclusion studies. – *Econ. Geol.*, **63**, 439–450, Lancaster.
- ROEDDER, E. (1968b): The noncolloidal origin of “colloform” textures in sphalerite ores. – *Econ. Geol.*, **63**, 451–471, Lancaster.
- ROEDDER, E. (1971): Fluid inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian Valley. – *Econ. Geol.*, **66**, 777–791, Lancaster.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions. – *Reviews in Mineralogy*, **12**, 644 pp., Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- SACHSENHOFER, R.F. (1992): Coalification and thermal histories of Tertiary basins in relation to late Alpidic evolution of the Eastern Alps. – *Geol. Rd.schau*, **81/2**, 291–309, Stuttgart.
- SANGSTER, D.F. (1990): Mississippi Valley-type and sedex deposits: A comparative examination. – *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B*, **9**, B21–B42, Washington.
- SASS-GUSTKIEWICZ, M., DZULYNSKI, S. & RIDGE, J.D. (1982): The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the Upper Silesian District – contribution to the understanding of Mississippi Valley-type deposits. – *Econ. Geol.*, **77**, 392–412, Lancaster.
- SATIR, M. (1974): Rb-Sr-Altersbestimmungen an Glimmern der westlichen Hohen Tauern: Interpretation und geologische Bedeutung. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **54**, 213–228, Zürich.
- SATIR, M. (1976): Rb-Sr und K-Ar Altersdatierungen an Gesteinen und Mineralien des südlichen Ötztalkristallins und der westlichen hohen Tauern. – *Geol. Rdsch.*, **65**, 394–410, Stuttgart.
- SAXBY, J.D. (1976): The significance of organic matter in the ore genesis. – In: WOLF, K.H. (ed.): *Handbook of Stratabound Stratiform Ore Deposits*, Vol. 2, 111–133, New York (Elsevier).
- SCHARMANN, A., SCHWABE, D. & WEYLAND, D. (1979): Properties of the Pb-luminescence centre in ZnSe, ZnS and some ZnSe_{1-x}S_x single crystals. – *J. of Luminescence*, **18/19**, 833–836, Amsterdam.
- SCHNEIDER, H.-J. (1954): Die sedimentäre Bildung von Flußspat im Oberen Wettersteinkalk der nördlichen Kalkalpen. – *Bayer. Akad. Wiss., math. – naturwiss. Kl., Abh.*, **N.F.**, **66**, 1–37, München.
- SCHNEIDER, H.-J., MÖLLER, P. & PAREKH, P.P. (1975): Rare earth elements distribution in fluorites and carbonate sediments of the East Alpine Mid-Triassic sequences in the Nördliche Kalkalpen. – *Mineral. Deposita*, **10**, 330–344, Berlin.
- SCHRÖDER, M. (1988): Stratigraphische und fazielle Untersuchungen der Obertrias bis Unterkreide am Nordrand der Karawanken zwischen St. Margarethen im Rosental und Abtei (Kärnten). – *Jb. Geol. B.-A.*, **131/1**, 133–152, Wien.
- SCHRÖLL, E. (1949): Über die Anreicherung von Mo und V in der Hutzone der Pb-Zn Lagerstätte Bleiberg-Kreuth in Kärnten. – *Verh. Geol. B.-A.*, 138–157, Wien.

- SCHROLL, E. (1953a): Über Minerale und Spurenelemente, Vererzung und Entstehung der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth/ Kärnten in Österreich. – Mitt. Österr. Mineral. Ges., Sh. 2, 60 pp, Wien.
- SCHROLL, E. (1953b): Mineralparagenese und Mineralisation der Bleiberg-Kreuther Blei- Zink-Lagerstätte. – Carinthia II, **143**, 47–55, Klagenfurt.
- SCHROLL, E. (1954): Ein Beitrag zur geochemischen Analyse ostalpiner Blei-Zink-Erze, Teil I. – Mitt. Österr. Mineral. Ges., Sh. 3, 85 pp, Wien.
- SCHROLL, E. (1984): Mineralisation der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Kärnten). – Der Aufschluß, **35**, 339–350, Heidelberg.
- SCHROLL, E. & WEDEPOHL, K.H. (1972): Schwefelisotopenuntersuchungen an einigen Sulfid- und Sulfatmineralen der Blei-Zink-Erzlagerstätte Bleiberg/Kreuth, Kärnten. – Tscherms. Min. Petr. Mitt., **17**, 286–290, Wien.
- SCHROLL, E. & PAK, E. (1980): Schwefelisotopenzusammensetzung von Baryten aus den Ost- und Südalpen. – Tscherms. Min. Petr. Mitt., **27**, 79–91, Wien.
- SCHROLL, E., SCHULZ, O. & PAK, E. (1983): Sulfur isotope distribution in the Pb-Zn deposit Bleiberg (Carinthia, Austria). – Mineral. Deposita, **18**, 17–25, Berlin.
- SCHULZ, O. (1964): Lead-zinc deposits in the Calcareous Alps as an example of submarine-hydrothermal formation of mineral deposits. – Dev. Sed., **2**, 47–52, Amsterdam.
- SCHULZ, O. (1968): Die synsedimentäre Mineralparagenese im oberen Wettersteinkalk der Pb-Zn-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth (Kärnten). – Tscherms. Min. Petr. Mitt., **12**, 230–289, Wien.
- SCHWARCZ, H.P. & BURNIE, S.W. (1973): Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: A review. – Mineral. Deposita, **8**, 264–277, Berlin.
- SCOTT, S.D. (1973): Experimental calibration of the sphalerite geobarometer. – Econ. Geol., **68**, 466–474, Lancaster.
- SCOTT, S.D. & KISSIN, S.A. (1973): Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C. – Econ. Geol., **68**, 475–479, Lancaster.
- SIBSON, R.H. (1981): Fluid flow accompanying faulting: field evidence and models. – In: SIBSON, D.W. & RICHARDS, P.G. (eds.): Earthquake prediction: An international Review. – American Geophysical Union, Maurice Ewing Series, **4**, 593–603.
- SIEWERT, W. (1984): Der Werdegang der Karawanken – stratigraphischer Abriss und Strukturgeschichte. – Jb. Geol. B.-A., **127/1**, 29–133, Wien.
- STAUFENBERG, H. (1987): Apatite fission-track evidence for post-metamorphic uplift and cooling history of the Eastern Tauern Window and the surrounding Austroalpine (Central Eastern Alps, Austria). – Jb. Geol. B.-A., **130**, 571–586, Wien.
- STINI, J. (1938): Zur Geologie der Umgebung von Miklaushof (Jauntal). – Carinthia II, **128**, 34–50, Klagenfurt.
- STRUCL, I. (1965): Some ideas on the genesis of the Karavanke-lead-zinc deposits with special regard to the Mezica ore deposit. – Rudarsko-Metalurski Zbornik, **2**, 155–164, Ljubljana.
- STRUCL, I. (1971): On the geology of the eastern part of the Northern Karawankes with special regard to the Triassic Lead-Zinc-Deposits. – Sedimentology of parts of central Europe, Guide book, VII. Int. Sediment. Congress, 285–301, Heidelberg.
- STRUCL, I. (1974): Die Entstehungsbedingungen der Karbonatgesteine und Blei-Zinkvererzungen in den Anisschichten von Topla. – Geologija, **17**, 383–399, Ljubljana.
- STRUCL, I. (1984): Geological and geochemical characteristics of ore and host rock of lead-zinc ores of the Mezica ore deposit. – Geologija, **27**, 215–327, Ljubljana.
- SVERJENSKI, D.A. (1984): Oil field brines as ore forming solutions. – Econ. Geol., **79**, 23–37, Lancaster.
- SWEENEY, R.E. & KAPLAN, I.R. (1973): Pyrite framboid formation, Laboratory synthesis and marine sediments. – Econ. Geol., **73**, 618–634, Lancaster.
- TARASHCHAN, A.N. & PLATONOV, A.N. (1968): Luminescence spectra of sphalerites. – Geokhim, **2**, 173–179, Moskau.
- TAYLOR, S.R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust, A new table. – Geochim. et Cosmochim. Acta, **28**, 1273–1284, Oxford.
- TAYLOR, H.P. Jr. (1974): The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. – Econ. Geol., **69**, 843–883, Lancaster.
- TAYLOR, H.P. Jr. (1979): Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. – In: BARNES, H.L. (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 236–277, New York (Wiley Interscience).
- TELLER, F. (1888): Kössener Schichten, Lias und Jura in den Ost-Karawanken. – Verh. Geol. R.-A., **1888**, 110–117, Wien.
- TELLER, F. (1896): Erläuterungen zur geologischen Karte der östlichen Ausläufer der Karnischen und Julischen Alpen (Ostkarawanken und Steiner Alpen). – K.K. Geol. R.-A., Wien.
- TILLEY, B.J., NESBITT, B.E. & LONGSTAFFE, F.J. (1989): Thermal history of the Alberta Deep Basin: A comparative study of fluid inclusion and vitrinite reflectance data. – Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., **73**, 419, Tulsa.
- THÖNI, M. (1983): Degree and evolution of the alpine metamorphism in the Austroalpine unit W of the Hohe Tauern in the light of K/Ar and Rb/Sr age determinations on micas. – Jb. Geol. B.-A., **124**, 111–174, Wien.
- TOLLMANN, A. (1977): Geologie von Österreich. Band I. Die Zentralalpen. – 760 pp., Wien (Deuticke).
- TOLLMANN, A. (1985): Geologie von Österreich. Band 2. Außerzentralalpiner Anteil. – 710 pp., Wien (Deuticke).
- TOLLMANN, A. (1987): The alpidic evolution of the Eastern Alps. – In: FLÜGEL, H.W. & FAUPL, P. (eds.): Geodynamics of the Eastern Alps, 361–378, Wien (Deuticke).
- TORNQUIST, A. (1927): Die Blei-Zinklagerstätte von Bleiberg-Kreuth in Kärnten. – 106 pp., Wien (Springer).
- TRAXEL, K. (1990): Nuclear microbeams: Realization and use as scientific tool. – Nucl. Instr. and Meth., **B 50**, 177–188, North-Holland.
- VIETS, J.G., HOPKINS, R.T. & MILLER, B.M. (1992): Variations in minor and trace metals in sphalerite from Mississippi Valley-type deposits of the Ozark Region, Genetic implications. – Econ. Geol., **87**, 1897–1905, Lancaster.
- WAGNER, G.A., MILLER, D.S. & JÄGER, E. (1979): Fission-track ages on apatite of Bergell rocks from Central Alps and Bergell boulders in Oligocene sediments. – Earth and Planet. Sci. Lett., **45**, 355–360, Oxford.
- WALTER, U., ZEEH, S. & BECHSTÄDT, T. (1993): Deep burial cementation sequences and their relative dating. An example from the Eastern Alps (Austria). – Terra nova **5**, **470**, abstract supplement 1 of EUG VII, Strasbourg/France, Oxford (Blackwell).
- WARCH, A. (1979): Perm und Trias der nördlichen Gailtaler Alpen. – Carinthia II, Sh. **35**, 1–111, Klagenfurt.
- WOLTER, R. (1990): Solerelikte in Karbonatgesteinen und Erzen der Pb-Zn-Lagerstätten Bleiberg-Kreuth (Österreich) und Raibl (Italien). – Berliner geowiss. Abh., **131**, 109 pp., Berlin.
- WOLTER, R. & SCHNEIDER, H.J. (1983): Saline relics of formation water in the Wettersteinkalk and their genetical connection with the Pb-Zn mineralization. – In: SCHNEIDER, H.J. (ed.): Mineral deposits of the Alps and the Alpine Epoch in Europe, 223–230, Berlin – Heidelberg (Springer).
- WOLTER, R. & SCHNEIDER, H.J. (1985): Solerelikte in Erz und Nebengestein der Blei-Zink-Lagerstätte Bleiberg-Kreuth. – Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A., **6**, 201–208, Wien.
- YARDLEY, B.W.D. & BANKS, D.A. (1993): Fluid penetration into crystalline crust. Evidence from the halogen chemistry of fluid inclusions. – Terra nova **5**, **471**, abstract supplement 1 of EUG VII, Strasbourg/ France, Oxford (Blackwell).
- ZEEH, S. (1990): Fazies und Diagenese des obersten Wettersteinkalkes der Gailtaler Alpen. – Freiburger Geowiss. Beitr., **1**, 210+VI pp., Freiburg.
- ZEEH, S. & BECHSTÄDT, T. (1993): Carbonate-hosted Pb-Zn mineralizations at Bleiberg-Kreuth (Austria): Compilation of data and new aspects. – im Druck.
- ZORC, A. (1955): Mining geological features of the Mezica ore deposit. – Geologija, **3**, 24–80: Ljubljana.

Anhang 1.

Arbeitstabelle ausgewählter Spurenelemente von Zinkblenden der obertriassischen Vererzung des Drauzugs. Mit x gekennzeichnete Probennummern entstammen der zweiten Probenserie.

ELEMENT		Cu	Ag	Ni	Mn	Fe	Tl	Cd	As	Sb	Ge	B	Ca	Sr	Ba
ZnS-Typ	Lokalität	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm
klein 30	Fladung	27	1,2	1	2	0,01	152	7029,6	313,3	1	74	873	13,6	1	26
klein 31	Fladung	1	0,1	1	46	0,3	28	3561,1	237,9	1	10,7	2	0,01	1	1
klein 29	Fladung	92	0,7	1	108	0,01	66	9453	946,2	1	170	1416	13,57	1	1
klein 35	Fladung	1	0,1	33	2	0,01	69	5138,6	387,2	1	20,1	33	0,01	1	1
Schalenbl. x1	Graben	1	0,1	10	20	1,94	69	5198,1	379,2	1	9,8	20	0,21	10	379
Schalenbl. x4	Wind.Bleiberg	1	0,1	10	20	0,01	16	2005,6	251,1	1	1	20	2,28	345	1449
Schalenbl. x2	Graben	1	0,1	10	20	1,18	24	7004,7	229,5	1	13	20	0,1	10	88
Schalenbl. x5	Wind.Bleiberg	1	0,1	10	28	0,01	19	1419,8	150,9	1	1	20	4,24	799	1459
Schalenbl. x3	Graben	1	0,1	10	20	2,28	93	4157,2	376,7	1	11,2	20	0,1	10	20
Schalenbl. x6	Wind.Bleiberg	1	0,1	10	35	0,01	184	2138,1	416,9	1	1	20	1,28	326	1394
Schalen. x14	Graben	78	0,1	10	20	0,84	322	1429,9	1612,8	1	15,5	20	0,1	10	20
Schalen. x18	Graben	102	0,1	89	20	3,79	518	1825,2	2898,7	1	18,4	20	0,1	10	20
Schalen. x32	Bleiberg	1	0,1	10	20	2,23	462	158,7	1499,5	1	321	1147	7,23	10	20
Schalen. x33	Bleiberg	1	0,1	57	20	0,01	21	167,6	87,9	1	121	485	7,3	10	20
Schalen. x35	Bleiberg	1	4,9	122	26	0,21	16	1985,9	338,2	1	23,2	20	2,16	10	20
hellblau 19	Krizan	1	15,9	18	172	0,01	2	2046,5	231,9	1	1	2	0,01	1	1
hellblau 1	Luskacevo	43	0,5	1	2	0,02	2	2543,9	71,3	1	1	2649	10,66	2	1
hellblau 42	Pistotnig-A.	42	0,1	1	2	0,01	2	6093,6	170	1	1	23	0,34	1	1
hellblau 44	Pistotnig-A.	1	0,1	1	2	0,01	2	4017,4	257,5	1	1	426	12,89	1	1
hellblau x27	Oistra	1	0,1	10	20	0,26	2	2114,8	606,8	3	12,2	20	0,1	10	53
rot 10	Graben	430	15,5	36	37	0,01	2	12568,4	118,7	1	1	2	0,01	1	25
rot 33	Fladung	354	2,8	1	38	0,01	2	7250,3	216,8	1	1	73	0,45	1	32
rot 36	Fladung	378	7,3	16	11	0,01	13	4260,5	128,3	1,6	4,4	11	0,06	1	1
rot 39	Fladung	419	0,1	1	2	0,01	5	7819,9	76,6	1	1	222	1,82	1	1
rot 40	Pistotnig-A.	695	2	1	2	0,01	2	5801,3	54,5	4,2	1	2	0,01	1	1
rot 38	Fladung	1000	7,9	2	8	0,01	4	6164,6	58,4	1,9	2,8	81	1,17	1	1
rot 43	Pistotnig-A.	1192	1,5	1	2	0,01	2	8205,4	83	1,4	1	20	0,16	1	1
rot 50	Fladung	440	0,8	51	111	0,08	15	3012,8	27,6	1,6	80,5	53	8,36	11	1
rot 54	Fladung	638	8,4	1	2	0,01	2	4162	31,1	5,3	2,8	2	0,11	1	1
rot x19	Moreing	1024	0,1	10	20	0,01	2	8449	100,8	1	1	20	0,1	10	20
rot 16	Moreing	688	24,5	1	2	0,01	2	5152,5	87,1	1	1	2	0,01	1	1
rot 26	Fladung	694	7,9	4	6	0,01	2	4314,7	33,7	2,4	1	6	0,55	1	7
rot x20	Moreing	450	0,1	10	20	0,01	2	6632,2	643,4	1	8,8	20	0,1	10	20
rot 13	Moreing	444	8,7	1	10	0,08	2	5029,6	49,9	1	1	2	0,13	1	4
rot 14	Moreing	167	3,2	1	58	0,09	2	3524,3	53,4	1	1	2	0,01	1	1
rot x15	Graben	202	0,1	10	20	0,33	106	2950,3	541,6	2,4	20,3	20	0,1	10	20
dunkelblau 2	Luskacevo	1	0,1	3	22	0,01	2	2575,5	49,4	1	1	2	0,19	1	1
dunkelblau 5	Luskacevo	8	0,6	5	6	0,01	4	3027,7	19,3	1	1	2	0,09	1	1

dunkelblau 18	Moreing	2	0,1	1	69	0,31	5	2076,8	48,1	1	3,2	2	0,57	1	6
dunkelblau 20	Krizan	1	0,3	35	17	0,01	2	1060	66,3	1	1	2	0,01	1	14
dunkelblau 21	Wind.Bleiberg	4	0,1	11	12	0,01	2	2260	42,7	1	1	2	0,01	1	1
dunkelblau 23	Wind.Bleiberg	1	0,1	1	28	0,01	2	2105,1	57,9	1	1	2	0,01	5	2054
dunkelblau 41	Pistotnig-A.	58	0,1	1	2	0,04	8	8022,5	147,7	1	1	2	0,04	1	1
dunkelblau 7	Graben	1	0,1	10	20	0,01	2	785,8	40,8	1	1	20	0,31	10	751
dunkelblau 8	Graben	1	0,1	10	20	0,01	2	827,8	39	1	9,8	286	1,5	22	129
d. blau x16	Graben	117	0,1	10	20	0,01	2	4026,9	312,9	1	1	20	0,1	10	20
d. blau x22	U.schäffler A.	1	0,1	10	20	0,01	2	5274,2	34,2	1	3	47	0,91	11	940
d. blau x28	Suhi dol	1	0,1	10	20	0,01	2	717,9	57,1	1	8,7	193	1,42	21	632
d. blau x29	U.schäffler A.	1	0,1	10	20	0,01	2	5202,4	44,7	1	1,5	28	0,87	10	342
d. blau x36	Bleiberg	1	0,1	10	20	0,01	2	2348,4	256,1	1	2,5	20	2,03	981	17057
d. blau x37	Bleiberg	200	0,1	10	20	0,01	10	7020	37,6	1	1	20	0,1	10	20
d. blau x40	Bleiberg	1	0,1	10	20	0,01	24	6034,8	50,6	1	1	20	0,1	10	26
d. blau x42	Bleiberg	1	0,1	10	20	0,01	10	5003,9	61,9	1	1	20	0,1	10	20
d. blau x43	Bleiberg	1	0,1	10	24	0,39	22	1272,3	186,1	1	9,1	20	0,15	10	20
braun 4	Luskacevo	3	0,6	1	17	0,73	124	5794,8	114,9	1	21	2	0,01	1	5
braun 7	Graben	141	1,8	7	18	0,54	22	10183,2	80,7	8,5	41,2	2	0,05	1	1
braun 8	Graben	2	0,1	1	20	0,48	39	4527,4	148,5	1	18,4	2	0,02	1	1
braun 9	Graben	1	0,1	4	6	0,19	21	4068,9	147,6	1	8,4	2	0,01	1	1
braun 15	Moreing	1	4,3	1	2	0,78	24	5109,6	249,4	1	8,2	2	0,01	1	1
braun 17	Moreing	7	0,1	1	11	1,26	53	2132	480,2	1	9,7	2	0,01	1	1
braun 22	Wind.Bleiberg	4	0,1	3	12	0,19	22	2326,7	91,5	1	12	2	0,01	1	116
braun 24	Möchlinger A.	2	0,1	3	6	0,22	48	4975,7	104,1	1	14,8	2	0,14	23	98
braun 25	Ob.schäffler A.	1	0,1	1	11	0,73	122	4107,4	104,9	1	23	2	0,03	1	3
braun 27	Fladung	24	0,5	3	14	1,05	201	5674,2	379,1	1	23,9	27	1,21	1	1
braun 34	Fladung	8	9,1	14	169	0,37	30	10275,1	429,6	1	1	58	2,34	1	331
braun 37	Fladung	44	0,1	4	8	0,66	230	7420,8	328	1	93,1	2	0,04	1	1
braun 51	Fladung	7	0,1	19	52	0,62	165	5387,4	265,4	30	993	143	2,49	3	1
braun 53	Fladung	25	0,1	1	8	0,92	202	5993,7	375,3	1	21,9	2	0,01	1	1
braun x9	Luskacevo	1	0,1	10	20	1,82	143	5397,3	211,3	1	18,8	20	0,1	10	20
braun x10	Graben	26	0,1	10	20	1,09	210	2585,3	277,2	1	31,8	20	0,1	10	20
braun x11	Graben	12	0,1	10	20	0,28	2	9881,9	99,5	6,8	16,6	20	0,1	10	20
braun x12	Graben	1	0,1	10	20	1,19	156	4677,8	220,8	1	35,7	20	0,1	10	20
braun x13	Graben	39	0,1	10	20	0,41	48	1598,9	245,9	1	22,4	20	0,1	10	20
braun x17	Graben	31	0,1	14	20	0,5	74	8456,8	103,8	6	19,1	20	0,1	10	20
braun x21	Möchlinger A.	1	0,1	10	20	0,25	76	6097,2	97,3	1	124	20	0,1	10	32
braun x26	Wind.Bleiberg	1	0,1	10	20	0,19	33	2375,5	111,8	1	30,3	20	0,1	10	314
braun x31	Radnig	1	0,1	10	31	0,14	2	3185,4	75,2	1	10,1	20	0,47	10	20
braun x44	Bleiberg	1	0,1	10	20	0,79	76	544	147,2	1	230	20	0,1	10	20
gelb 3	Luskacevo	29	0,1	1	9	0,01	26	3686,2	103,9	1	10,9	7	0,01	1	1
gelb 6	Luskacevo	1	0,1	12	2	0,01	25	5997	115	1	6,9	2	0,01	1	36
gelb x30	Radnig	1	0,1	10	20	0,21	2	1349,3	164,3	1	105	1387	6,63	10	20
gelb x34	Bleiberg	1	0,1	10	20	0,68	2	5915,4	366,2	1	70,7	834	4,66	10	20

Anhang 2.
Tabellen der Einzelmeßpunkte des PIXE-Profiles nach Elementen.

Mangan	Nickel	Germanium
1: --	1: (190.2 ± 46.9) ppm	1: (224.3 ± 552.8) ppm
2: --	2: (236.3 ± 46.3) ppm	2: (204.6 ± 548.2) ppm
3: (15.9 ± 62.1) ppm	3: (228.3 ± 47.0) ppm	3: (203.4 ± 558.8) ppm
4: (13.0 ± 67.7) ppm	4: (246.5 ± 46.0) ppm	4: (177.5 ± 539.5) ppm
5: (22.8 ± 61.6) ppm	5: (235.2 ± 45.9) ppm	5: (199.0 ± 550.2) ppm
6: --	6: (231.8 ± 46.6) ppm	6: (183.8 ± 554.9) ppm
7: (43.5 ± 60.0) ppm	7: (254.1 ± 46.8) ppm	7: (344.1 ± 550.4) ppm
8: (78.2 ± 60.1) ppm	8: (205.0 ± 45.5) ppm	8: (249.2 ± 550.5) ppm
9: (685.8 ± 81.7) ppm	9: (240.0 ± 49.7) ppm	9: (215.4 ± 554.2) ppm
10: (15.8 ± 64.8) ppm	10: (242.3 ± 44.8) ppm	10: (196.4 ± 540.3) ppm
11: --	11: (225.6 ± 45.8) ppm	11: (204.1 ± 540.9) ppm
12: (125.5 ± 64.9) ppm	12: (254.7 ± 47.5) ppm	12: (174.2 ± 551.0) ppm
13: (52.3 ± 61.2) ppm	13: (232.1 ± 45.9) ppm	13: (29.8 ± 593.7) ppm
14: --	14: (259.9 ± 44.9) ppm	14: (203.3 ± 556.3) ppm
15: (61.0 ± 61.9) ppm	15: (236.3 ± 44.7) ppm	15: (151.3 ± 554.1) ppm
16: --	16: (256.6 ± 46.5) ppm	16: (88.6 ± 561.2) ppm
17: --	17: (207.9 ± 46.4) ppm	17: (268.2 ± 558.3) ppm
18: (30.4 ± 63.2) ppm	18: (246.5 ± 46.5) ppm	18: (166.3 ± 555.1) ppm
19: --	19: (197.2 ± 45.0) ppm	19: (307.1 ± 555.8) ppm
20: (27.2 ± 62.6) ppm	20: (290.6 ± 45.6) ppm	20: (155.1 ± 550.8) ppm
21: --	21: (233.8 ± 46.6) ppm	21: (283.0 ± 555.2) ppm
22: --	22: (238.7 ± 46.2) ppm	22: (240.7 ± 546.2) ppm
23: (30.9 ± 63.2) ppm	23: (202.3 ± 45.6) ppm	23: (240.9 ± 559.9) ppm
24: --	24: (305.6 ± 46.4) ppm	24: (375.9 ± 546.1) ppm
25: (218.0 ± 71.8) ppm	25: (282.5 ± 48.2) ppm	25: (255.1 ± 552.3) ppm
Eisen	Kupfer	Arsen
1: (755.6 ± 61.2) ppm	1: (923.0 ± 100.2) ppm	1: --
2: (633.7 ± 57.9) ppm	2: (124.0 ± 90.8) ppm	2: (80.8 ± 55.6) ppm
3: (635.6 ± 59.1) ppm	3: --	3: (49.8 ± 55.1) ppm
4: (607.5 ± 57.1) ppm	4: (15.5 ± 98.2) ppm	4: --
5: (667.5 ± 56.9) ppm	5: --	5: --
6: (725.2 ± 57.3) ppm	6: (14.6 ± 98.4) ppm	6: --
7: (674.4 ± 59.0) ppm	7: (38.4 ± 89.9) ppm	7: (65.5 ± 50.9) ppm
8: (658.4 ± 58.9) ppm	8: (76.6 ± 90.2) ppm	8: (75.5 ± 58.0) ppm
9: (787.4 ± 71.0) ppm	9: (103.9 ± 95.2) ppm	9: --
10: (722.6 ± 60.2) ppm	10: (282.1 ± 95.6) ppm	10: (122.0 ± 54.6) ppm
11: (703.9 ± 57.6) ppm	11: (1727.1 ± 104.9) ppm	11: (26.8 ± 67.7) ppm
12: (798.2 ± 61.8) ppm	12: (1310.7 ± 104.1) ppm	12: (99.6 ± 61.6) ppm
13: (795.8 ± 59.9) ppm	13: (2806.9 ± 113.0) ppm	13: (198.0 ± 81.3) ppm
14: (744.6 ± 60.4) ppm	14: (1442.5 ± 104.0) ppm	14: (34.7 ± 76.3) ppm
15: (777.9 ± 61.7) ppm	15: (2013.3 ± 108.5) ppm	15: (195.2 ± 76.3) ppm
16: (719.2 ± 59.4) ppm	16: (1908.5 ± 108.6) ppm	16: (44.0 ± 85.3) ppm
17: (682.9 ± 60.1) ppm	17: (1201.1 ± 101.9) ppm	17: --
18: (698.1 ± 61.4) ppm	18: (1377.2 ± 104.9) ppm	18: (44.0 ± 66.2) ppm
19: (727.9 ± 56.8) ppm	19: (484.8 ± 96.7) ppm	19: --
20: (615.2 ± 57.0) ppm	20: (555.3 ± 96.0) ppm	20: (69.4 ± 55.8) ppm
21: (645.8 ± 56.9) ppm	21: (419.4 ± 93.8) ppm	21: (62.1 ± 55.5) ppm
22: (696.2 ± 57.3) ppm	22: (47.9 ± 91.8) ppm	22: --
23: (725.9 ± 58.6) ppm	23: (898.6 ± 99.0) ppm	23: --
24: (799.0 ± 59.3) ppm	24: (871.5 ± 97.3) ppm	24: --
25: (1429.0 ± 76.2) ppm	25: (640.4 ± 100.0) ppm	25: (59.1 ± 51.5) ppm

Zink	Brom	Cadmium
1: (59.600 ± .139) %	1: (54.0 ± 60.6) ppm	1: (.447 ± .086) %
2: (59.600 ± .138) %	2: (102.9 ± 52.5) ppm	2: (.555 ± .090) %
3: (59.600 ± .140) %	3: (51.4 ± 65.5) ppm	3: (.456 ± .090) %
4: (59.600 ± .139) %	4: --	4: (.383 ± .080) %
5: (59.600 ± .139) %	5: (73.8 ± 60.3) ppm	5: (.463 ± .091) %
6: (59.600 ± .139) %	6: --	6: (.468 ± .089) %
7: (59.600 ± .140) %	7: (54.9 ± 62.1) ppm	7: (.428 ± .085) %
8: (59.600 ± .139) %	8: --	8: (.369 ± .089) %
9: (59.600 ± .148) %	9: --	9: (.374 ± .094) %
10: (59.600 ± .138) %	10: (97.1 ± 51.5) ppm	10: (.598 ± .092) %
11: (59.600 ± .138) %	11: (48.5 ± 59.4) ppm	11: (1.072 ± .121) %
12: (59.600 ± .141) %	12: --	12: (.981 ± .134) %
13: (59.600 ± .139) %	13: (40.2 ± 68.4) ppm	13: (.853 ± .111) %
14: (59.600 ± .139) %	14: --	14: (1.729 ± .150) %
15: (59.600 ± .140) %	15: (42.6 ± 69.9) ppm	15: (1.527 ± .137) %
16: (59.600 ± .139) %	16: (73.2 ± 60.5) ppm	16: (.553 ± .095) %
17: (59.600 ± .140) %	17: (51.9 ± 63.3) ppm	17: (.616 ± .101) %
18: (59.600 ± .139) %	18: --	18: (.771 ± .114) %
19: (59.600 ± .139) %	19: --	19: (.311 ± .075) %
20: (59.600 ± .139) %	20: (62.7 ± 61.5) ppm	20: (.521 ± .085) %
21: (59.600 ± .139) %	21: (83.5 ± 60.1) ppm	21: (.322 ± .078) %
22: (59.600 ± .139) %	22: --	22: (.318 ± .081) %
23: (59.600 ± .139) %	23: --	23: (.746 ± .108) %
24: (59.600 ± .139) %	24: --	24: (.305 ± .082) %
25: (59.600 ± .145) %	25: --	25: (.294 ± .083) %
Gallium	Strontium	Blei
1: (111.5 ± 369.4) ppm	1: --	1: (638.5 ± 183.3) ppm
2: (191.8 ± 364.7) ppm	2: --	2: (198.1 ± 191.2) ppm
3: (280.2 ± 369.0) ppm	3: --	3: --
4: --	4: --	4: (203.8 ± 184.1) ppm
5: (118.5 ± 367.3) ppm	5: --	5: (105.8 ± 188.1) ppm
6: (184.6 ± 366.9) ppm	6: --	6: (328.6 ± 171.3) ppm
7: (382.2 ± 366.1) ppm	7: --	7: (108.7 ± 177.5) ppm
8: (189.7 ± 367.4) ppm	8: --	8: (208.4 ± 199.3) ppm
9: (373.8 ± 365.6) ppm	9: (113.8 ± 76.8) ppm	9: (460.7 ± 165.4) ppm
10: (182.8 ± 361.0) ppm	10: --	10: (280.9 ± 177.4) ppm
11: (41.1 ± 365.0) ppm	11: --	11: (587.0 ± 170.3) ppm
12: (204.6 ± 360.2) ppm	12: (136.9 ± 73.3) ppm	12: (951.5 ± 180.3) ppm
13: (259.7 ± 365.6) ppm	13: --	13: (2035.8 ± 231.2) ppm
14: (110.5 ± 372.3) ppm	14: (146.4 ± 89.3) ppm	14: (1419.3 ± 200.7) ppm
15: (176.7 ± 367.1) ppm	15: --	15: (1636.9 ± 222.1) ppm
16: (15.5 ± 429.8) ppm	16: --	16: (1781.3 ± 223.8) ppm
17: (227.0 ± 370.4) ppm	17: (129.0 ± 86.5) ppm	17: (634.1 ± 181.4) ppm
18: (131.5 ± 371.1) ppm	18: (92.5 ± 97.8) ppm	18: (572.2 ± 188.4) ppm
19: (44.8 ± 372.8) ppm	19: --	19: (121.3 ± 189.7) ppm
20: (141.1 ± 365.3) ppm	20: --	20: --
21: (196.1 ± 368.4) ppm	21: --	21: --
22: (177.1 ± 366.2) ppm	22: --	22: (164.4 ± 185.8) ppm
23: (231.0 ± 371.0) ppm	23: --	23: (390.6 ± 174.0) ppm
24: (29.1 ± 381.3) ppm	24: (83.5 ± 107.3) ppm	24: (231.9 ± 191.9) ppm
25: (76.8 ± 367.2) ppm	25: --	25: (102.3 ± 182.6) ppm

Anhang 3.

Arbeitstabelle (nach Generationen geordnet) von $\delta^{34}\text{S}$ der Sulfid- und Sulfatproben.

Proben-Nr.	Probe	Lokalität	Generation	$\delta^{34}\text{S}/\text{CD}$
Fe1	LBb07-2	Wind.Bleiberg	2. Erzphase	-21,22
Fe2	LOc01-2	Luskacevo	1. Ph. vor Zn	-18,92
Fe3	LKi02	Graben	1. Ph. nach Zn	-20,17
Fe4	Llf05	Moreing	2. Erzphase	-22,37
Fe5	KDb15	U.Schäffler A.	2. Erzphase	-13,78
Pb2	LBd01-4	Wind.Bleiberg	1. Erzphase	-14,91
Pb3	KDb12	U.Schäffler A.	1. Erzphase	-14,34
Pb4	LDf12	Grafenstein. A	1. Erzphase	-18,32
Pb5	LDi36	Seealpe	2. Erzphase	-12,63
Pb6	LDj04	Hochobir	1. Erzphase	-18,41
Pb7	LDr09-2	Pistotnig-A.	1. Erzphase	-10,28
Pb8	LEb01	Oistra	1. Erzphase	-11,63
Pb9	LFd01	Rischberg	1. Erzphase	-20,2
Pb10	LOa01	Luskacevo	1. Erzphase	-16,55
Pb11	LKi01	Graben	2. Erzphase	-7,94
Pb12	Llf05	Moreing	2. Erzphase	-21,9
Pb14	PLa02-1	Kotlje	1. Erzphase	-21,59
Zn1	LDI30-3	Fladung	dunkelblau	-4,3
Zn2	LDI09-3	Fladung	rot	-10,07
Zn3	LDI09-3	Fladung	braun	-12,99
Zn4	LDI30-10	Fladung	klein	2,5
Zn5	LDI22	Fladung	klein	-12,91
Zn6	LDI30-11	Fladung	klein	-11,85
Zn7	LOe03	Luskacevo	klar gelb	-14,89
Zn8	LKK04	Graben	Schalenblende	-17,98
Zn9	LKK02-2	Graben	Schalenblende	-22,63
Zn10	LOe03	Luskacevo	hellblau	-13,22
Zn11	LOe03	Luskacevo	dunkelblau	-13,98
Zn12	AAb01	Rudnik	Sonderfall	-4,89
Zn13	Radig	Hagemeister	klar gelb	-20,34
Zn14	Rd	Radnig	klargelb	-14,3
Zn15	30P6		klar gelb	-9,7
Zn16	90J2		klar gelb	-2,79
Zn17	90J10a		klein	2,1
Ba1	LOc01-1	Luskacevo	1	12,18
Ba2	LDg01-1	Rechberg	2	10,15
Ba3	LDb06-1	U.schäffler A.	2	13,87
Ba4	LDj05	Hochobir	2	11,43
Ba5	LDb07-1	U.schäffler A.	1	11,52
Ba6	LBb07-2	Wind.Bleiberg	2	11,51
Ba8	LBb09-3	Wind.Bleiberg	1	13,82
Ba9	LLc07	Srednja Cona	1	17,26

Anhang 4.

Bulkanalyse der Spurenelemente im gesamten Kristall um das PIXE-Profil (ca. $0,2 \times 0,2$ mm).

Mg: (8808.7 \pm 1299.4) ppm
 Al: (938.6 \pm 356.7) ppm
 Si: (1.645 \pm .024) % vermutlich vom Glas !
 S: (40.438 \pm .061) %
 Cl: (2167.5 \pm 327.8) ppm
 K : (275.9 \pm 74.9) ppm
 Ca: (1.947 \pm .009) %
 Ti: (40.2 \pm 26.6) ppm
 Cr: (50.3 \pm 38.0) ppm
 Mn: (12.6 \pm 16.7) ppm
 Fe: (703.3 \pm 25.0) ppm Al-Absorber, verunr. mit Fe
 Fe: (154.9 \pm 19.9) ppm Be-Absorber, glaubwürdiger
 Ni: (238.3 \pm 19.7) ppm Al-Absorber, verunr. mit Ni
 Ni: (180.1 \pm 30.2) ppm Be-Absorber, glaubwürdiger
 Cu: (1019.0 \pm 59.3) ppm
 Zn: (59.562 \pm .059) %
 Ga: (233.4 \pm 173.2) ppm an der Nachweisgrenze
 Ge: (262.0 \pm 267.5) ppm an der Nachweisgrenze
 As: (43.3 \pm 24.5) ppm
 Br: (35.2 \pm 20.9) ppm
 Cd: (6521.5 \pm 406.6) ppm
 Pb: (668.4 \pm 70.9) ppm